

00580



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE  
SOLUCIONES VISCOELASTICAS DILUIDAS EN UN FLUJO  
EXTENSIONAL UNIAXIAL

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA**

**P R E S E N T A :**

**I.Q. MARIANO PEREZ CAMACHO**



MEXICO, D. F.

2004



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 esta 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.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: MARIANO PÉREZ CAMACHO

FECHA: 17-FEB-2009

FIRMA: MARIANO P. C.

### JURADO ASIGNADO

<b>Presidente</b>	<b>Dr. Octavio Manero Brito</b>
<b>Vocal</b>	<b>Dr. Humberto Vázquez Torres</b>
<b>Secretario</b>	<b>Dr. Alberto Tecante Coronel</b>
<b>Primer suplente</b>	<b>Dr. Raúl Montiel Campos</b>
<b>Segundo suplente</b>	<b>Dra. Laura Patricia Martínez Padilla</b>

### SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

**Edificio de posgrado, conjunto E  
Facultad de Química**

### ASESOR DEL TEMA

**Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos**

### SUSTENTANTE

**I.Q. Mariano Pérez Camacho**

Dedico este trabajo de Tesis  
A la muy sentida memoria de mi maestra y amiga  
Q.F.B. Silvia Lilia Tejada Castañeda

Con mucho cariño a  
mi mamá  
Esperanza Camacho Ruiz

Con la satisfacción de poder dedicarte  
la culminación de un enorme esfuerzo  
que tú me enseñaste a hacer

a Mis hermanos

Ricardo  
Víctor  
Irma  
Marcelino

Una dedicatoria muy especial  
a mi sobrino  
Ángel Aarón Pérez Sánchez

Tengo mucho que agradecer a mi asesor de quien indudablemente he aprendido muchas cosas, sin embargo, quiero mejor dedicar este trabajo; a la persona, a mi amigo, del que he aprendido mucho más.....  
Gracias Enrique.

Con mucho cariño para  
mi mejor amiga.  
LUPITA LEMUS BARAJAS

# CONTENIDO

## CAPÍTULO 1

Resumen

### INTRODUCCIÓN

	Página
1.0 Antecedentes	1
1.1 Motivación	2
1.2 Objetivos	2

## CAPÍTULO 2

### CONCEPTOS BÁSICOS

2.0 Introducción	4
2.1 Flujos extensionales	5
· Flujo extensional uniaxial	6
· Flujo extensional biaxial	7
· Flujo extensional planar	7
2.2 Funciones materiales	8
2.3 Viscosidad de tensión y viscosidad extensional	12
2.4 Diferentes tipos de viscosidades que pueden estudiarse en un flujo extensional uniaxial	17

### CAPÍTULO 3

#### ESTUDIO REOLÓGICO DE SOLUCIONES DILUIDAS EN FLUJO EXTENSIONAL UNIAxIAL DE CARACTERÍSTICAS ISOTRÓPICAS

	Página
3.0 Introducción	20
3.1 Desarrollo del modelo	21
3.2 Ecuaciones adimensionales	25
3.3 Balance de momentum en el filamento	30
3.4 Condiciones iniciales	32
3.5 Viscosidad extensional uniaxial	36

### CAPÍTULO 4

#### MODELO DE LA MANCUERNA, UN PUNTO DE VISTA MOLECULAR Y ANISOTRÓPICO

	Página
4.0 Introducción.	38
4.1 Modelo de la mancuerna.	39
4.2 Fuerza inercial.	40
4.3 Fuerza de fricción hidrodinámica.	40
4.4 Fuerza de fricción hidrodinámica con un coeficiente de fricción independiente de la configuración e isotrópico.	41
4.5 Fuerza de fricción hidrodinámica con un coeficiente de fricción dependiente de la configuración e isotrópico.	42
4.6 Fuerza de fricción hidrodinámica con un coeficiente de fricción dependiente de la configuración y anisotrópico.	43
4.7 Fuerza de fricción hidrodinámica con un coeficiente de fricción dependiente de la configuración, anisotrópico y con ineficiencia de rotación de la mancuerna durante el desarrollo del flujo.	45
4.8 Fuerza del conector	47

	Página
4.9 Fuerza Browniana	48
4.10 Ecuación de Langevin	48
4.11 Ecuación de Fokker-Plank	51

## CAPÍTULO 5

### MODELO PROPUESTO

	Página
5.0 Introducción.	56
5.1 Ecuaciones de evolución del tensor de configuración.	
5.1-1 Condiciones isotrópicas	57
5.1-1 Condiciones anisotrópicas	60
5.2 Modelo propuesto	57
5.3 Balance de momentum en el filamento.	65
5.4 Condiciones iniciales.	67

## CAPÍTULO 6

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

	Página
6.0 Introducción.	73
6.1 Análisis comparativo entre la viscosidad de hilatura (Spinning viscosity) y la viscosidad extensional.	74
6.2 Efecto de las condiciones iniciales.	78
6.3 Efecto de la anisotropía e ineficiencia de rotación.	81
6.4 Efecto de las condiciones iniciales en la viscosidad de hilatura (Spinning viscosity).	87
6.5 Efecto del parámetro de extensión finita	89
6.6 Efecto de la fracción viscosidad.	92
6.7 Efecto del número de Deborah.	95

## CAPÍTULO 7

### SOLUCIONES ASINTÓTICAS DEL MODELO PROPUESTO A FUERZA PEQUEÑA Y FUERZA GRANDE

	Página
7.0 Introducción.	100
7.1 Límite a fuerza pequeña.	100
7.2 Expresión del modelo propuesto en series asintóticas a fuerza pequeña.	102
7.3 Comprobación de la relación de Trouton a fuerza pequeña .	109
7.4 Análisis a números de Deborah pequeños	110
7.5 Efecto de la ausencia del disolvente	111
7.6 Efecto de considerar mancuernas de características hookeanas	112
7.7 Análisis a fuerza grande	113
7.8 Efecto de la ausencia y la presencia del disolvente en la viscosidad al aplicar una fuerza grande.	118
8.0 CONCLUSIONES	121
9.0 ANEXO	
· Programa para estimar la viscosidad extensional a partir del modelo de Petrie	127
· Programa para estimar la viscosidad extensional a partir del modelo propuesto	128
10.0 BIBLIOGRAFÍA	129

## RESUMEN

El desarrollo de este trabajo tiene como objetivo principal la comparación de dos modelos de la mancuerna, aplicados al estudio de flujos extensionales, en particular el extensional uniaxial de soluciones diluidas de polímeros.

En el modelo clásico, se considera que la viscosidad de la disolución es producto de la interacción hidrodinámica de la mancuerna con la corriente de flujo, y que ésta es de características isotrópicas, en el que el coeficiente de fricción corresponde a la interacción de una mancuerna en forma esférica en condiciones de equilibrio con la corriente de flujo, sin importar en todo momento los cambios de forma que sufre ésta a medida que se extiende al formarse el filamento.

En el modelo alterno, propuesto en este trabajo, se considera que los cambios de forma que sufre la mancuerna, desde su condición de equilibrio hasta su forma completamente extendida, así como movimientos inherentes a su proceso de extensión, como lo es la facilidad de rotación que en un momento dado puede tener la mancuerna, se deben generar, coeficientes de fricción dependientes de la trayectoria de extensión, y por lo tanto, deben incidir directamente en el valor de la viscosidad de la disolución, es decir se presenta anisotropía.

A lo largo de este estudio se discuten la serie de criterios necesarios para poder comparar ambos modelos, cuando éstos se acoplan a una corriente de flujo, para formar un flujo extensional uniaxial.

De los resultados obtenidos, se presentan estudios divididos en tres categorías:

1. Efecto de las condiciones iniciales
  2. Efecto de la variación de parámetros físicos
  3. Efecto del número de Deborah
- y cada uno de estos casos, resueltos bajo condiciones isotrópicas y anisotrópicas.

En los resultados presentados, se aborda el problema de la no homogeneidad de este tipo de flujos, en la que se propone más que un estudio en un filamento en particular, un estudio de la disolución, al estimar la viscosidad extensional en un punto específico de una serie de filamentos formados con fuerzas inductoras diferentes.

Para terminar se realizan estudios bajo condiciones extremas mediante el desarrollo de expansiones asintóticas aplicadas a filamentos formados con fuerzas inductoras pequeñas y grandes, a fin de predecir el comportamiento de la viscosidad de la disolución cuando la mancuerna que compone al filamento se encuentra cerca de las condiciones de equilibrio o bien en condiciones de tensión máxima.

Para el primer caso, a fuerza pequeña, se estudia las condiciones en las cuales puede comprobarse la relación de Trouton, para los siguientes casos particulares:

1. Análisis a número de Deborah pequeño
2. Efecto de la ausencia de disolvente
3. Efecto de considerar mancuernas de características hookeanas

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

#### 1.0 ANTECEDENTES

El estudio de flujos extensionales en la actualidad se ha convertido en un tema de relevante importancia debido a su gran aplicabilidad en operaciones de procesamiento de polímeros; de forma particular, uno de ellos, el flujo extensional uniaxial es de especial interés dado que presenta una serie de complicaciones específicas para su estudio, que van desde la elaboración misma del filamento hasta problemas de tipo reológico relacionados directamente con la evaluación de la viscosidad.

La característica principal de este tipo de flujos incluyendo el extensional uniaxial es la no homogeneidad, es decir la velocidad del filamento cambia puntualmente a medida que éste se desarrolla, lo cual desde el punto de vista reológico es trascendental ya que la velocidad de extensión también lo hace y dado que para poder definir una función material, como lo es la viscosidad, se requiere que el flujo sea homogéneo (6).

Actualmente existe una gran variedad de viscosímetros(14) tendientes a estimar la rapidez de extensión y la condición de esfuerzos de una manera puntual a lo largo de un filamento, que finalmente permite estimar un parámetro con unidades de viscosidad; sin embargo algunos investigadores (10) no consideran tal cuantificación como una función material dado que ésta finalmente depende de la posición; la postura anterior resulta muy razonable ya que al comparar resultados experimentales entre dos experimentos iguales realizados en laboratorios diferentes existe la posibilidad de reportar valores de viscosidad diferentes. Al parecer, fijar una posición para evaluar la viscosidad, como lo propone Petrie (9) constituye una alternativa razonable, sin embargo esto está lejos de solucionar la controversia dado que no se resuelve el problema de la no homogeneidad del flujo.

De los viscosímetros extensionales de mayor aceptación es el que propone Gupta (14) el cual, de una manera muy simplificada, consiste en hacer llegar al fluido en estudio a través de un ducto hacia una boquilla en donde al material se le aplica una fuerza que induce la formación del filamento. Si se desea obtener un flujo homogéneo durante la formación del filamento se debe tener cuidado que el gradiente de velocidades en cada punto del filamento sea la misma, desgraciadamente esta situación sólo se ha logrado en polímeros fundidos (10) y no en disoluciones diluidas.

Esta última condición da pie a la justificación para el desarrollo de este trabajo de tesis ya que este problema debe abordarse desde el punto de vista teórico, por lo que en los siguientes capítulos se abordará en detalle el problema de estimar la viscosidad de disoluciones viscoelásticas diluidas en un flujo no homogéneo, como lo es el extensional uniaxial.

## 1.1 MOTIVACIÓN

El tratamiento teórico más aceptado que permite describir el comportamiento de la viscosidad de un material viscoelástico, expuesto a un flujo extensional uniaxial, es el modelo de la mancuerna, en éste se postula que la viscosidad es consecuencia de la interacción hidrodinámica entre la corriente del disolvente y la molécula de polímero representada por una mancuerna constituida por un par de esferas unidas por un resorte; en esta teoría se acepta la posibilidad de que bajo ciertas circunstancias, al inicio de la formación del filamento, la mancuerna puede adoptar una condición de equilibrio en donde ésta se asemeja a una esfera; sin embargo, tal condición puede verse alterada en la medida en que cambien las condiciones de esfuerzos en el que se encuentre el fluido justo al inicio de la formación del filamento. Esta diversidad de estados energéticos ofrece la posibilidad de modelar con precisión cualquier condición inicial en la que se encuentre un fluido justo antes de iniciar su trayectoria de extensión, de tal manera que una vez iniciado el flujo, ahora es cuestión de qué tan sensible sea el modelo de la mancuerna empleado para obtener una descripción detallada de la interacción de ésta con el disolvente.

En estudios hechos por Phan-Thien y colaboradores (24), se ha desarrollado una teoría que permite describir la hidrodinámica del flujo partiendo de dos principios básicos que la mancuerna ahora representante de la molécula de polímero debe cumplir, estos son, orientabilidad y sobre todo deformabilidad; ante esto se ha propuesto la existencia de una interacción hidrodinámica con un coeficiente de fricción dependiente de la configuración con ineficiencia de rotación, es decir, un coeficiente de fricción de características anisotrópicas, que cambia en la medida en que la mancuerna gira y se extiende a lo largo de la formación del filamento.

De aquí que resulta de gran interés para la reología adaptar esta teoría de características anisotrópicas aplicada a un flujo extensional uniaxial a fin de comparar las predicciones de la viscosidad, respecto a los pronósticos de otros modelos de características isotrópicas, por lo que a lo largo del desarrollo de este trabajo se proponen los siguientes objetivos.

## 1.2 OBJETIVOS

- Desarrollar un modelo de la mancuerna específico para un flujo extensional uniaxial que considere una fuerza hidrodinámica con un coeficiente de fricción dependiente de la configuración con ineficiencia de rotación.
- Establecer los criterios necesarios para analizar el comportamiento de la viscosidad extensional con la rapidez de extensión, a fin de superar el problema de la no homogeneidad que presenta un flujo extensional uniaxial.
- Comparar las predicciones del comportamiento de la viscosidad extensional, respecto a la rapidez de extensión del modelo propuesto con las que proponen otros modelos(9) con la intención de validar los resultados obtenidos.

- Analizar el efecto que tienen las condiciones reológicas del fluido al inicio del flujo sobre el comportamiento de la viscosidad extensional a lo largo del filamento.
- Realizar estudios del comportamiento reológico que presenta una solución viscoelástica en flujo extensional uniaxial ante condiciones extremas, mediante un análisis teórico de perturbaciones regulares aplicada al modelo propuesto, con fuerza inductora pequeña y grande.

## CAPÍTULO 2

### CONCEPTOS BÁSICOS

#### 2.0 INTRODUCCIÓN

Es frecuente que en la amplia gama de flujos que se presentan a nivel industrial, exista una operación de procesado de polímeros en la que se encuentre presente un flujo extensional y que se requiera estimar su viscosidad. El comportamiento de esta propiedad física en relación a la que se presenta en otro tipo de flujos es semejante aunque cualitativamente diferente (16). Por ejemplo, algunas disoluciones de polímero diluidas, especialmente las que poseen alta elasticidad, presentan un decremento monótono de la viscosidad extensional a medida que se desarrolla la rapidez de extensión, fenómeno conocido en inglés como tension-thinning. Sin embargo también se encuentran disoluciones en donde la viscosidad se incrementa al aumentar la rapidez de extensión, por lo que en este caso, se dice que la disolución presenta tension-thickening. De esto se concluye que el ingeniero encargado del proceso debe conocer los diferentes tipos de flujos extensionales que pueden presentarse y sobre todo si el material en procesamiento en ese momento está manifestando un incremento o un descenso de la viscosidad.

Durante el desarrollo de este capítulo se hará una breve descripción de los diferentes tipos de flujos extensionales que pueden encontrarse en el ámbito industrial, así como sus respectivos campos de velocidades, que permitirán describir físicamente las diferentes formas de manifestación de este tipo de flujos.

Desde el punto de vista reológico, la estimación de la viscosidad extensional, asociada con cualquier tipo de flujo extensional, presenta ciertos inconvenientes; el primero de ellos es la imposibilidad de poder alcanzar en este tipo de flujos el régimen permanente (9), lo que implica que en muchos casos deban hacerse estudios de viscosidad promedio. Sin embargo el inconveniente de mayor peso es la dependencia que tiene la rapidez de extensión con la posición, lo que hace necesariamente que la viscosidad también lo sea; éste es un fuerte inconveniente que aún está a discusión (9,11,14,22,23) y en gran parte es motivo del desarrollo de este trabajo, ya que una función material, como lo es la viscosidad, requiere una completa independencia de la posición.

Durante el desarrollo de este capítulo se expondrán en detalle esta serie de problemáticas y las alternativas posibles que permitirán hacer un estudio del comportamiento de la viscosidad con la rapidez de extensión en un flujo, en especial en el extensional uniaxial.

## 2.1. FLUJOS EXTENSIONALES

Un flujo extensional ocurre cuando el gradiente de velocidad coincide con la dirección del flujo. Esto contrasta sustancialmente con un flujo cortante simple, donde el gradiente de velocidad es ortogonal a la dirección del flujo. La diferencia entre ellos puede entenderse mejor considerando un elemento de fluido expuesto a ambos tipos de flujo; en un cortante simple, el elemento gira y se deforma ligeramente, mientras que en un extensional el elemento es estirado súbitamente hasta formar un filamento o una lámina según la clase de extensión que se lleve a cabo

Con la intención de explicar esto con más detalle se procede a definir los diferentes tipos de flujos extensionales que se pueden encontrar con más frecuencia.

Partiendo del tensor gradiente de velocidades que en forma general puede escribirse como:

$$L_{ij} = D_{ij} + W_{ij} \quad 2.1$$

donde :

$L_{ij}$  = Componentes i, j del tensor gradiente de velocidades

$D_{ij}$  = Componentes i, j del tensor rapidez de deformación

$W_{ij}$  = Componentes i, j del tensor vorticidad

o también :

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad 2.2$$

o en notación matricial en coordenadas rectangulares.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_z}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \\ -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & 0 & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_z}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) & -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & 0 \end{bmatrix} \quad 2.3$$

Durante la extensión de un fluido no se presenta vorticidad y como se mencionó anteriormente, en un flujo extensional uniaxial, los gradientes de velocidad que lo definen son función de la dirección del eje cartesiano donde se desarrolla esa velocidad, por lo que la ecuación 2.3, se reducirá a la siguiente expresión:

$$\underline{\underline{L}} = \nabla \underline{\underline{v}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial v_y}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} \quad 2.4$$

Si se define a la velocidad de extensión como  $E = \frac{\partial v_x}{\partial x}$ , resulta entonces conveniente

expresar el valor de los otros dos componentes como una fracción de éste, sin embargo es importante considerar en la asignación de estos valores el criterio de incompresibilidad consistente en que el valor de la traza de la ecuación 2.4 debe valer cero; desde luego habrá un valor infinito de posibilidades y cada una de ellas representará por tanto un flujo extensional diferente, pero sólo tres de ellos han sido usados como base de pruebas reológicas los cuales a continuación se describen.

#### FLUJO EXTENSIONAL UNIAxIAL.

Este tipo de flujo es el que corresponde a la formación de un filamento, el cual es generado cuando al fluido se le aplica una fuerza de tensión opuesta a sus respectivos extremos. Este tipo de deformación es ilustrado en la Fig.2.1-1

A fin de establecer el campo de velocidades en este tipo de flujo se considera que, por cada unidad que es extendido el fluido en la dirección principal del flujo, éste se comprime en media unidad en las dos direcciones restantes, por lo que el tensor gradiente de velocidades podrá escribirse como:

$$\underline{\underline{L}} = \nabla \underline{\underline{v}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial v_y}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial x} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial x} \end{bmatrix} = E \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad 2.5$$

La integración de cada uno de los elementos de la ecuación 2.5 proporcionará el campo de velocidades correspondiente a este flujo

$$v_x = \dot{E} x, \quad v_y = -\frac{1}{2} \dot{E} y, \quad v_z = -\frac{1}{2} \dot{E} z \quad 2.6$$

### FLUJO EXTENSIONAL BIAxIAL

Este tipo de flujo extensional consiste en la formación de una delgada capa de fluido, cuando el elemento de éste es expuesto a una extensión en dos direcciones ortogonales entre sí, aplicadas simultáneamente. Entre mayor es la fuerza de extensión, mayor es la dimensión de la capa y menor el espesor de ésta. Este tipo de flujo puede observarse en la Fig. 2.1-1, y es característico de procesos en donde el fluido en un placa plana o en cualquier formado de materiales plásticos por inyección de aire.

En la descripción del campo de velocidades de este tipo de flujo se considera que por cada unidad que es extendido el fluido en dos direcciones ortogonales y simultáneas, éste se comprime en la dirección restante en una magnitud del doble de las dos anteriores.

El campo de velocidades puede escribirse entonces como :

$$v_x = \dot{E} x, \quad v_y = \dot{E} y, \quad v_z = -2 \dot{E} z \quad 2.7$$

### FLUJO EXTENSIONAL PLANAR

Este flujo se presenta cuando un elemento del material es expuesto a una extensión en la cual la fuerza aplicada es en una sola dirección, con una correspondiente contracción del espesor del elemento, pero sin sufrir cambio alguno a lo ancho de la placa formada.

El campo de velocidades para este tipo de flujo está dado por :

$$v_x = \dot{E} x, \quad v_y = -\dot{E} y, \quad v_z = 0 \quad 2.8$$

Es propósito particular de este trabajo de tesis tratar exclusivamente con el flujo extensional uniaxial por lo que el posterior tratamiento teórico sólo estará relacionado con este tipo de flujo.

## TIPOS DE FLUJOS EXTENSIONALES

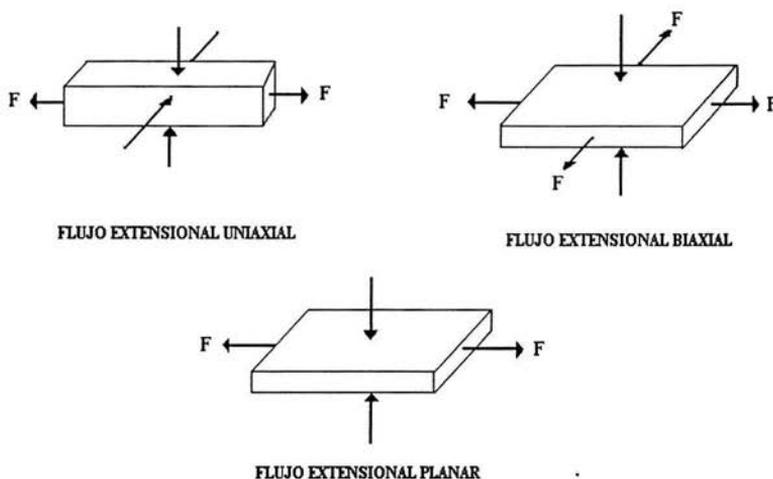


Fig. 2.1-1. Diferentes tipos de flujos extensionales

## 2.2 FUNCIONES MATERIALES

Para la reología resulta de mayor importancia el poder predecir el comportamiento de un fluido cualquiera que éste sea, ante una determinada condición física, como por ejemplo, el comportamiento de un polímero fundido a la salida de un extrusor o la respuesta de un material viscoelástico diluido durante la formación de un filamento, o el comportamiento de un material newtoniano o no newtoniano a su paso a lo largo de un tubo cilíndrico, etc.

Desde el punto de vista teórico, la inclusión de las funciones materiales, junto con una adecuada ecuación constitutiva permite hacer este tipo de predicciones; desde luego es necesario hacer énfasis en que para materiales altamente viscoelásticos, ninguna propiedad reológica sencilla puede dar una descripción completa del comportamiento total del material; por lo tanto, si uno desea evaluar o predecir el comportamiento de este tipo de materiales para uso en un proceso en particular, la decisión de qué propiedad reológica a medir está determinada por el tipo de flujo de mayor importancia en el proceso.

Las propiedades físicas que permiten describir reológicamente un material son las funciones materiales.

Una función material es aquella propiedad física característica del fluido en estudio, que se manifiesta ante un determinado tipo de flujo, que permite describir las propiedades viscosas y elásticas de un material, y que es función de los invariantes del tensor rapidez de deformación y de variables termodinámicas tales como presión, temperatura o concentración.

Existen tres invariantes del tensor rapidez de deformación

$$I_{\underline{D}} = \text{Traza } \nabla \underline{v} = D_{ii} \quad 2.9$$

$$II_{\underline{D}} = D_{ij} D_{ji} \quad 2.10$$

$$III_{\underline{D}} = \text{Det. } \nabla \underline{v} \quad 2.11$$

Las funciones materiales se utilizan para describir el comportamiento dinámico del fluido en estudio; a saber, un flujo cortante simple tiene tres funciones materiales.

1.- La función viscosidad

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}} \quad 2.12$$

2.- Primer coeficiente de esfuerzos normales

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\dot{\gamma}^2} \quad 2.13$$

3.- Segundo coeficiente de esfuerzos normales

$$\Psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\dot{\gamma}^2} \quad 2.14$$

En las ecuaciones anteriores, en la asignación de los subíndices de los diferentes componentes del tensor de esfuerzos, se ha respetado la convención de la dirección de las diferentes propiedades que definen al tipo de flujo, 1, para la dirección del eje cartesiano en donde se presenta el flujo principal o la aplicación de la fuerza, 2, para la dirección del eje en donde se presenta el gradiente de velocidades o la transferencia de momentum y 3 es la dirección del eje conocido como eje neutro, que no interviene en la formación del flujo cortante.

En relación con la Ec. 2.12 que define la función viscosidad, se tiene un componente del tensor de esfuerzos de características cortantes en donde el gradiente de velocidades es ortogonal a la dirección del flujo principal, mientras que en las Ecs. 2.13 y 2.14, se tienen componentes del tensor de esfuerzos de características normales en donde la dirección del flujo principal coincide con la dirección del gradiente de velocidades.

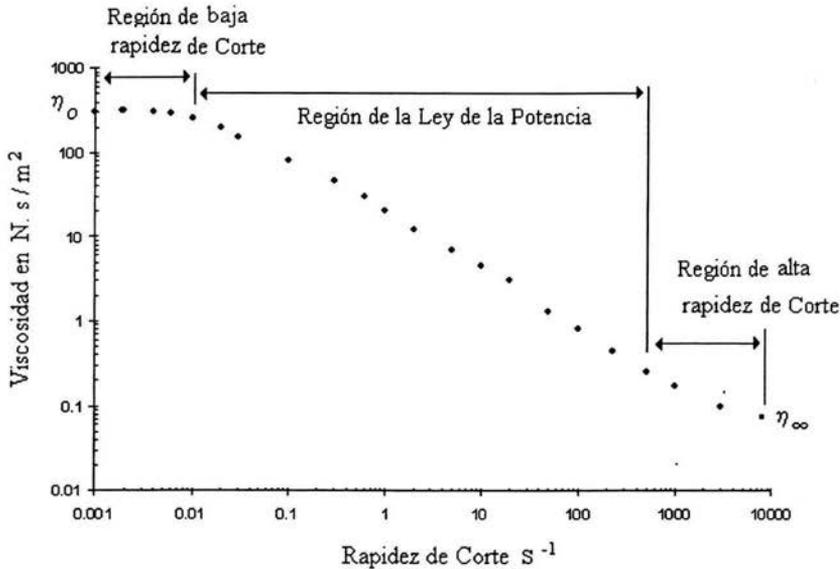
En la literatura (20) se hace mención de que el valor numérico de un componente normal del tensor de esfuerzos evaluado en un punto, reológicamente no tiene significado alguno, como lo tiene el componente cortante, que finalmente es el que define el valor de la viscosidad a partir de la Ec.2.12; sin embargo, la diferencia entre dos de ellos, sí, ya que es posible evaluar la respuesta del material cuando éste es expuesto a una diferencia relativa de esfuerzos normales en un punto; las Ecs. 2.13 y 2.14 expresan esta condición.

Por un lado, Huper y Ashare (2,18) han investigado el comportamiento de la viscosidad cortante como una función de la rapidez de corte para el sistema poliacrilamida- mezcla 50% glicerina y 50% de agua y reportan que, para un fluido no newtoniano de características pseudoplásticas se presentan, tres zonas bien definidas como las que se indican en la Fig. 2.2-1. En la primera de ellas, que corresponde a la zona de baja rapidez de corte, se observa que la viscosidad muestra un valor constante  $\eta_0$ , conocido como viscosidad a cero rapidez de deformación; al incrementar  $\dot{\gamma}$ , se percibe un descenso de la viscosidad con una trayectoria lineal característica de los fluidos pseudoplásticos conocida como región de la ley de la potencia, mientras que a valores muy altos de  $\dot{\gamma}$ , la viscosidad muestra una vez más un comportamiento constante con la rapidez de corte conocida como viscosidad a rapidez de corte infinita  $\eta_\infty$ .

Por otro lado, el comportamiento del primer coeficiente de esfuerzos normales  $\Psi_1(\dot{\gamma})$ , según los estudios de J.Cheng y D.C.Bogue (2) hechos con polietileno fundido de baja densidad, se encontró que siempre muestra valores positivos y que tiene una región de la ley de potencia muy grande con valores de rapidez de deformación por arriba de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , y que su decrecimiento con  $\dot{\gamma}$  es más pronunciado a como lo hace la viscosidad respecto a la misma variable.

En relación a su comportamiento a valores bajos de  $\dot{\gamma}$  se encontró que era proporcional a  $\dot{\gamma}^2$  por lo que se demostró la existencia del primer coeficiente de esfuerzos normales a cero rapidez de deformación  $\Psi_{1,0}$ , y desde luego sobre la existencia de  $\Psi_{1,\infty}$ , aunque no se encontró experimentalmente

El comportamiento del segundo coeficiente de esfuerzos normales  $\Psi_2$  es el menos conocido desde el punto de vista experimental, aunque E.B. Christiansen y W.Lepard (5,2) han hecho estudios en soluciones de glicerina y poliacrilamida-agua y reportan la existencia de la región de la ley de la potencia al igual que lo hace  $\eta(\dot{\gamma})$  y  $\Psi_1(\dot{\gamma})$ , pero no encontraron  $\Psi_{2,0}$  ni  $\Psi_{2,\infty}$ .



**Fig.2.2-1** Comportamiento de la viscosidad cortante con la rapidez de corte para el sistema poli-acrilamida-glicerina 50%- agua 50% (5,2)

Para un flujo extensional uniaxial, debido a que la dirección del flujo coincide con la del gradiente de velocidades, se reporta a la función viscosidad como única función material, y su expresión está dada por :

$$\eta_E(\dot{E}) = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\dot{E}} \quad 2.15$$

Siendo  $\dot{E}$  la rapidez de extensión y  $\eta_E$  la viscosidad extensional uniaxial.

Para el caso particular de un fluido newtoniano, puede demostrarse que en la zona de baja rapidez de extensión, se cumple que la relación entre la viscosidad extensional  $\eta_E$  y la viscosidad cortante  $\eta_o$ , tiene un valor constante e igual a tres, este cociente es conocido como la relación de Trouton.

$$\eta_E = 3\eta_o \quad 2.16$$

donde  $\eta_o$ , es la viscosidad cortante a cero rapidez de deformación.

Para soluciones de polímeros o fluidos no newtonianos la relación entre la viscosidad extensional y la viscosidad cortante discrepa sustancialmente de la ecuación 2.16, así por ejemplo, las soluciones de polímeros altamente elásticas que poseen una viscosidad cortante que decrece monótonamente o que presenta un comportamiento pseudoplástico, frecuentemente exhiben una viscosidad extensional que se incrementa drásticamente con la velocidad de extensión  $E$ , o de manera inversa, hay fluidos cuyo comportamiento de viscosidad cortante aumenta con la rapidez de corte, mientras que este mismo fluido en condiciones de flujo extensional presenta una función viscosidad que decrece a medida que crece la rapidez de extensión (20).

### 2.3 VISCOSIDAD DE TENSION Y VISCOSIDAD EXTENSIONAL

Se argumenta muy comúnmente (10) que durante la realización de un experimento de extensión uniaxial de algún fluido, al evaluar la relación de la diferencia de esfuerzos normales entre la rapidez de extensión, aunque se obtiene una cantidad que tiene unidades de viscosidad, no puede considerársele como una función material al igual que la función viscosidad o el primero y segundo coeficientes de esfuerzos normales en un experimento de flujo cortante. La razón de esta controversia radica fundamentalmente en las características del filamento del fluido que se obtiene. Para explicarla consideremos primero un flujo cortante simple como el que se muestra en la Fig.2.3-1, partiendo del hecho de que la distancia entre la placa superior e inferior es lo suficientemente pequeña para generar un perfil de velocidades de tipo lineal cuando se mueve la placa inferior con una velocidad  $V_0$ , puede entonces bajo esta condición considerarse que el gradiente de velocidades a lo largo de la separación es constante.

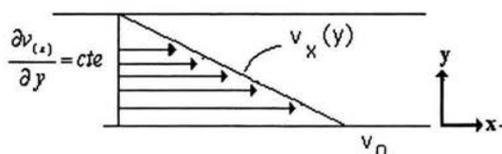


Fig. 2.3-1. Flujo cortante simple entre dos placas paralelas

Independientemente del fluido que se encuentre contenido entre las placas, el gradiente de velocidades con el que se estima la viscosidad resulta ser independiente de la posición.

A los flujos que cumplen con esta condición, se les conoce como flujos viscométricos o flujos cortantes simples homogéneos.

La existencia de un flujo homogéneo es imprescindible en la determinación de propiedades reológicas tales como las funciones materiales ya que garantizan el poder reproducir resultados experimentales en equipos diferentes.

Al considerar ahora la dinámica real de formación de un flujo extensional uniaxial como el que se muestra en la Fig. 2.3-2-a, se observa que cuando el material emerge de un orificio o de un pequeño ducto que lo conduce, éste inmediatamente entra en contacto con el aire que lo rodea, aquí hay un cambio súbito del tipo de flujo, de cortante simple a flujo extensional

uniaxial, en ese momento el fluido es extendido por la aplicación de la fuerza  $F$  en un punto fijo a cierta distancia abajo medida desde el punto de salida.

Cuando el elemento de fluido sale del ducto inmediatamente es extendido, el área transversal  $A_{(x)}$  del filamento decrece y su velocidad  $V_{(x)}$ , aumenta, ambas a medida que se desarrolla el flujo, esta condición aunque natural, es indeseable desde el punto de vista reológico ya que la variación de la velocidad respecto a la posición se incrementa punto a punto a lo largo del filamento, es decir el fluido experimenta aceleración.

Esta no homogeneidad del flujo obtenido conduce necesariamente a una problemática con doble vertiente; la primera, consiste en que, para hacer un estudio de viscosidad, ésta debe ser evaluada puntualmente a lo largo del filamento, esta condición aún no se ha logrado experimentalmente (9,10), y la segunda es que los gradientes de velocidad puntuales, que se presenten en el experimento, dependen de la rapidez de extensión inicial, y ésta a su vez de la trayectoria o historia de deformación que haya tenido el material en estudio antes de adquirir esa rapidez de extensión, lo que nos remonta a la condición de flujo cortante simple en el que se encuentra el fluido justamente antes de que éste sea extendido; es decir, en dos experimentos aparentemente iguales hechos por investigadores diferentes seguramente no obtendrán resultados iguales, si no se garantiza antes que las condiciones iniciales sean las mismas.

En un intento de estandarizar el estudio de los flujos extensionales uniaxiales, la Sociedad Internacional de Reología da a conocer el concepto de la función material llamada viscosidad de tensión (10,11), que textualmente dice :

**“ Un material es sujeto a una extensión simple cuando presenta una velocidad de extensión  $\dot{E}$  en la dirección X y  $\frac{1}{2}\dot{E}$  en cualquier dirección perpendicular a este eje coordenado.**

**Al límite cuando el tiempo tiende a infinito de la razón del esfuerzo de tensión neto  $\sigma_E = \sigma_{11} - \sigma_{22}$  y la rapidez de extensión  $\dot{E}$ , se le conoce como viscosidad de tensión ”**

$$\eta_T(\dot{E}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\sigma_E(t, \dot{E})}{\dot{E}} \right] \quad 2.17$$

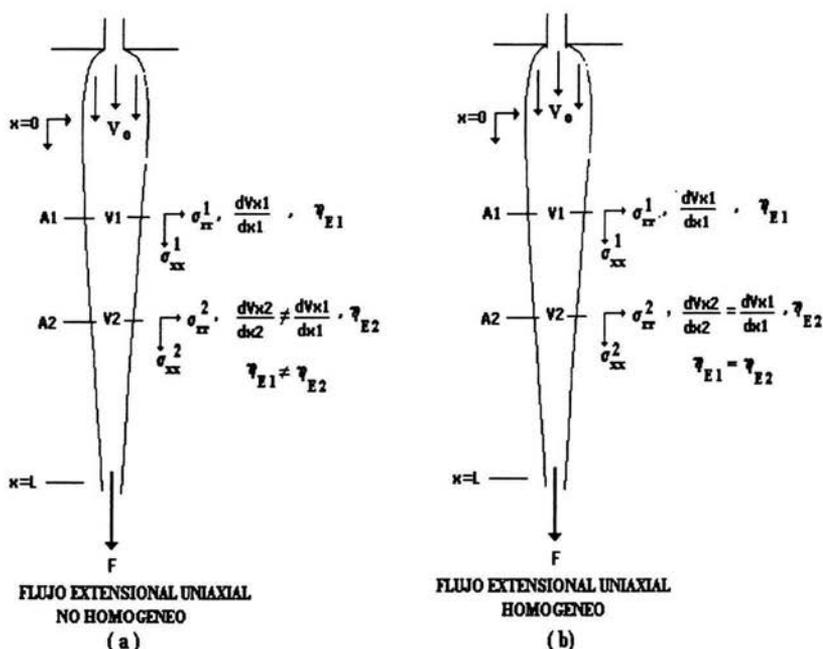


Fig. 2.3-2. Dinámica de formación de un flujo extensional homogéneo y no homogéneo

Esta definición de viscosidad, en su concepción evidentemente teórica, no dice nada acerca de la forma de realización del experimento o de la serie de problemas que desde el punto de vista reológico se deben enfrentar para poder estimarla, uno de ellos que no ha sido mencionado hasta ahora es el hecho de que la relación entre el esfuerzo de tensión neto  $\sigma_E$  y la rapidez de extensión  $E$ , deben ser evaluada a tiempos muy largos, es decir bajo condiciones de estado estacionario, lo que implica necesariamente hacer estudios experimentales con filamentos muy largos.

En esta definición se encuentra implícita la condición de flujo extensional uniaxial homogéneo ilustrado en la Fig. 2.3-2-b; si se supone la existencia de una condición física tal que al aplicar una fuerza  $F$ , permite obtener una rapidez de extensión puntual igual en dos puntos diferentes y se mantiene constante a lo largo del desarrollo del filamento, se habrá obtenido un flujo homogéneo o viscométrico; al respecto se han tenido grandes avances en polímeros fundidos o soluciones viscoelásticas de alta viscosidad; sin embargo para soluciones diluidas de baja viscosidad, la condición de homogeneidad parece una meta difícil de lograr debido a su alta movilidad.

Otra cuestión que debe ser resuelta para poder evaluar la viscosidad de tensión durante un flujo extensional uniaxial homogéneo, es lo concerniente al esfuerzo  $\sigma_E$  que se presenta a lo largo del filamento. En el caso más simple, donde no hay efectos considerables de la inercia ni de la gravedad, la fuerza aplicada  $F$ , bien puede considerarse constante a lo largo de la extensión del flujo, de esta manera se puede evaluar fácilmente el esfuerzo a lo largo

de la longitud de éste; sin embargo, en un caso real, la gravedad y la inercia no son tan despreciables y más aún, según Laun y Monstted (21,11) se debe corregir el esfuerzo puntual, por efectos de tensión superficial de acuerdo a la siguiente relación

$$\sigma_{\text{p}} = \left[ \frac{\text{Fuerza aplicada}}{\text{Área}} \right] - \left[ \frac{\text{Coeficiente de tensión superficial}}{\text{Radio del filamento}} \right] \quad 2.18$$

Esto sugiere que la fuerza que existe puntualmente a lo largo del filamento, en realidad no se conoce sino, en el mejor de los casos, únicamente en la sección donde ésta se aplica.

Hasta aquí, el estudio del comportamiento de la viscosidad en un flujo extensional uniaxial homogéneo parece desalentador, por un lado, el poco desarrollo tecnológico que permita evaluar los esfuerzos de tensión, así como los gradientes de extensión en cada punto de un determinado filamento, y por el otro, y quizás el más importante, la no homogeneidad del flujo o la dependencia que tiene la rapidez de extensión con la posición, esta condición conduce necesariamente hacia la consideración de otras alternativas que permitan alcanzar este objetivo.

Petrie (9), ha propuesto una alternativa ingeniosa, consistente en la elaboración de diferentes experimentos sucesivos en los cuales se varía la fuerza  $F$  o la longitud del filamento  $L$ , y evaluar la viscosidad en un punto específico de cada uno de los diferentes filamentos formados. Este autor ha efectuado dicha evaluación en la mitad de cada uno de ellos, tal y como se aprecia en la Fig.2.3-3. Aunque otros autores (22) sugieren que esto debe hacerse al final del filamento, esta condición aún está en discusión, y en el siguiente capítulo se hará un tratamiento más detallado acerca de esta problemática.

De esto, surge necesariamente una cuestión ¿Qué se gana con esta experimentación?, la respuesta, es la obtención de un parámetro con unidades de viscosidad, la cual de aquí en adelante se identificará como viscosidad extensional, que ahora es independiente de la longitud total del filamento, lo que permite la reproducción de resultados experimentales, ya que se utiliza un solo criterio de evaluación; desde luego, siempre y cuando se reproduzca en cada experimento las mismas condiciones iniciales.

Otra de las características que arroja esta forma de hacer la experimentación, lo es el poder seguir el comportamiento de la viscosidad extensional con respecto a la rapidez de extensión, ya no a lo largo del desarrollo del filamento, sino a lo largo de cierto número de filamentos sucesivos, generados con fuerzas diferentes, con la particularidad de que la viscosidad extensional ha sido evaluada a la mitad de la longitud de cada uno de ellos.

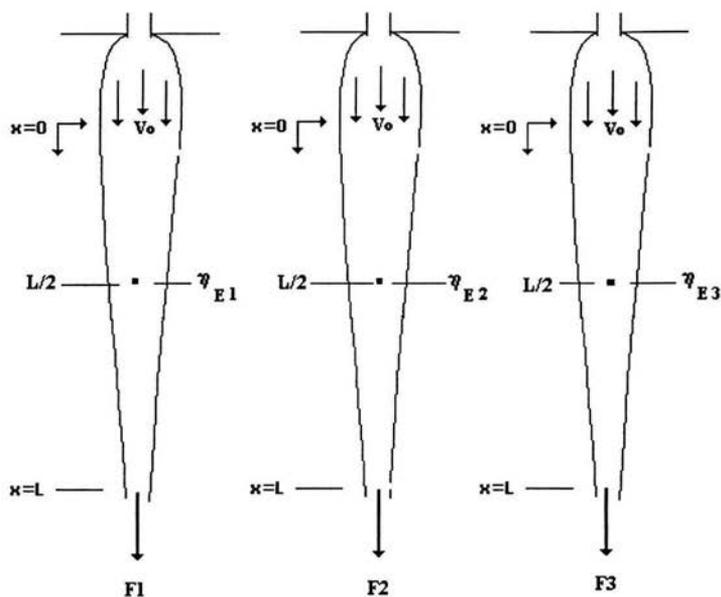


Fig.. 2.3-3. Serie de experimentos consecutivos a fuerza variable para seguir el comportamiento de la viscosidad extensional

El desarrollo de este trabajo de tesis está basado en este criterio de análisis, y aunque esta viscosidad extensional que se evaluará, aún no ha sido aceptada internacionalmente como una función material, Petrie ha sugerido que sea considerada como tal (9,10); aunque con limitantes, también tiene grandes ventajas que deben ser analizadas meticulosamente.

## 2.4 DIFERENTES TIPOS DE VISCOSIDADES QUE PUEDEN ESTUDIARSE EN UN FLUJO EXTENSIONAL UNIAxIAL

El concepto de viscosidad asociada con un flujo extensional uniaxial aún es muy diverso; en la literatura se manejan hasta tres ideas diferentes y con la intención de dejar claro la serie de conceptos relativos a este término que se manejarán a lo largo de este trabajo, se ha considerado pertinente aclarar las diferentes ideas que se persiguen cuando se hace uso de los diferentes términos de viscosidad existentes.

La primera de ellas es la definición más apegada a los requerimientos de lo que es una función material y que la Sociedad Internacional de Reología acepta, esta es la viscosidad de tensión, ya definida en la Ec.2.17, y que, para fines explicativos, se reproduce a continuación

$$\eta_T(\dot{E}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\sigma_E(t, \dot{E})}{\dot{E}} \right] \quad 2.17$$

Como se mencionó, esta definición, aunque reológicamente correcta, resulta difícil si no es que imposible su cumplimiento desde el punto de vista experimental; dado que por una parte exige, que la viscosidad sea evaluada a tiempos muy grandes y por lo tanto en filamentos muy largos, ya que con esto se garantiza que el flujo de la disolución se encuentre en régimen permanente; sin embargo, esta condición experimentalmente aún no se ha alcanzado (10,11).

Por otra parte, la misma definición exige que las estimaciones de viscosidad sean hechas en una condición tal que la rapidez de extensión  $\dot{E}$  sea constante; esto resulta verdaderamente difícil y mucho más en disoluciones diluidas, ya que la velocidad del filamento formado varía puntualmente a lo largo de la posición, dado que el área irremediamente se ve reducida a medida que se desarrolla el filamento, llevando implícito un incremento de la velocidad y por lo tanto de la rapidez de extensión.

Pero en un experimento de laboratorio ¿Que tipo de viscosidad se estima ?. La respuesta es, un parámetro con unidades de viscosidad en el que el régimen permanente no se ha alcanzado y la rapidez de extensión no es constante, su definición bien podría ser la siguiente:

$$\eta_E(t, x) = \frac{\sigma_E(t, \dot{E}(x))}{\dot{E}(x)} \quad 2.19$$

Esta viscosidad corresponde a aquella estimada por James y Walters (17) en la que aceptan que sus mediciones no cumplen con la definición formal de lo que es una viscosidad de tensión. Frecuentemente, en la literatura a este parámetro lo confunden con la viscosidad de tensión dada en la Ec. 2.17, por lo que en este trabajo y para fines de evitar esas confusiones se le llamará viscosidad elongacional.

¿Que problemas desde el punto de vista experimental presenta la evaluación de la viscosidad a partir de la Ec. 2.19 ?, la respuesta es la poca posibilidad de reproducción de las mediciones experimentales, para lograr esto en dos lugares diferentes, será necesario reproducir con precisión la posición y el tiempo en que se toman los datos experimentales. Desde el punto de vista del modelamiento teórico, la viscosidad elongacional es de gran importancia dado que en ella se lleva implícita el fenómeno real de la formación del filamento; sin embargo, en su intento de reproducirla teóricamente, se ha olvidado la dependencia que tiene ésta viscosidad con el tiempo y se han resuelto las ecuaciones del modelado bajo condiciones de régimen permanente; la razón de esto aún no ha sido explicada, sin embargo puede suponerse que de ser tomado en cuenta el tiempo resulten modelos teóricos muy difíciles de resolver; o bien dado que en el modelamiento se consideran filamentos lo suficientemente pequeños como para despreñar el efecto del tiempo. Lo que si es una realidad es que las predicciones teóricas bajo este criterio no pueden llamárseles viscosidades elongacionales. En la literatura (9) a estos modelamientos teóricos suelen llamárseles “spinning viscosity” (En inglés), para la cual no existe una buena traducción al idioma español y quizás la traducción mas cercana sería como viscosidad elongacional, pero se entraría en confusión con la definición dada en la Ec.219, por lo que se optará llamarla como viscosidad de hilatura. Una definición de esta viscosidad bien podría ser la siguiente:

$$\eta_{sp}(x) = \frac{\sigma_E \left( \dot{E}(x) \right)}{\dot{E}_{(x)}} \quad 2.20$$

y debe recordarse que su estimación es a lo largo de un filamento en particular, esto porque el siguiente concepto de viscosidad corresponde al que ha propuesto Petrie y el que se sigue en este trabajo, en donde no se observa el comportamiento de la viscosidad en un filamento en particular sino en una serie de filamentos en los que la viscosidad de hilatura (spinnig viscosity) se estima a la mitad de la longitud de cada uno de ellos, tal y como se representa en la Fig.2.3-3, es importante notar que en este estudio la rapidez de extensión ya no es un problema al ser estimada en una única posición y que además los resultados que se obtienen ya no corresponden a un estudio cuantitativo de un solo filamento sino a un estudio cualitativo de una disolución en particular.

Para distinguir a la viscosidad obtenida de este peculiar estudio propuesto por Petrie, se ha decidido identificarla como viscosidad extensional, en la que se acepta que está compuesta por una serie de viscosidades de hilatura (spinning viscosity) evaluadas a la mitad del filamento.

En la Tabla 2.4-1 se hace un resumen de este tipo de viscosidades

TABLA 2.4-1

TIPO DE VISCOSIDAD	ECUACIÓN	COMENTARIO
Viscosidad de tensión	$\eta_T(\dot{E}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\sigma_E(t, \dot{E})}{\dot{E}} \right]$	Definición reológicamente correcta (Experimentalmente muy difícil de evaluar)
Viscosidad elongacional	$\eta_E(t, x) = \frac{\sigma_E(t, \dot{E}(x))}{\dot{E}(x)}$	Parámetro con unidades de viscosidad, (sin serlo) Su estimación proviene de los viscosímetros comerciales
Viscosidad de hilatura (Spinning viscosity)	$\eta_{SP}(x) = \frac{\sigma_E(\dot{E}(x))}{\dot{E}(x)}$	Concepto empleado en el modelado teórico, su estimación es a lo largo de un solo filamento
Viscosidad extensional	$\eta_{SP}(x) = \frac{\sigma_E(\dot{E}(x=0.5))}{\dot{E}(x=0.5)}$	Similar a la viscosidad de hilatura, solo que ésta se estima a la mitad de una serie de filamentos formados con fuerzas inductoras diferentes (Este tipo de viscosidad es la que se estudia en este trabajo de tesis)

### CAPÍTULO 3

## ESTUDIO REOLÓGICO DE SOLUCIONES VISCOELÁSTICAS DILUIDAS EN UN FLUJO EXTENSIONAL UNIAXIAL DE CARACTERÍSTICAS ISOTRÓPICAS

### 3.0. - INTRODUCCIÓN

El análisis teórico que a continuación se expone tiene por objeto hacer explícita la serie de conceptos teóricos que permitirán investigar el comportamiento de la viscosidad extensional con respecto a la rapidez de extensión.

Este estudio parte de la hipótesis de que la viscosidad a lo largo del filamento que en este caso es de características viscoelásticas, es consecuencia de la interacción de una mancuerna con un disolvente que en este caso se considerará de características newtonianas, dichas mancuernas están compuestas por un par de esferas unidas por un resorte, desde luego éste modelo es una representación muy simplificada del comportamiento real de moléculas tan complejas como lo son las de los polímeros, por lo que no puede esperarse tener un amplio intervalo de aplicabilidad (2), sin embargo dada la simplicidad de esta idea, se permite tener una representación matemática relativamente sencilla que permite describir de una manera general la mayoría de los aspectos físicos que gobiernan la formación de un filamento.

Desde el punto de vista teórico, la respuesta viscoelástica de la disolución se evalúa a partir de los cambios de magnitud de un tensor de configuración, encargado de medir la distancia y posición de las dos esferas relativa a un punto fijo del filamento; estos cambios configuracionales son producto de dos resistencias, la primera de tipo viscoso, la cual se asume que se manifiesta durante la interacción hidrodinámica de las esferas con la corriente del disolvente, mientras que la otra, ahora de características elásticas, representada por el resorte que compone a la mancuerna, es la encargada de modelar la resistencia que opone la molécula de polímero a ser extendida.

Resulta importante enfatizar que en ésta primera presentación teórica, el modelo de la mancuerna utilizado considera que la magnitud de la fuerza hidrodinámica que se manifiesta es producto del grado de interacción de la corriente de disolvente con las mancuernas que componen la disolución, esta interacción vista de la manera más simple asume que el coeficiente de fricción únicamente es función de la configuración, es decir, del grado de separación que se tenga en un momento dado entre las dos esferas, y que en nada influye el probable cambio de forma que vaya teniendo la mancuerna desde su estado inicial hasta su condición completamente extendida.

Durante el desarrollo de las siguientes secciones de este capítulo, se hará el seguimiento de la viscosidad extensional de acuerdo con el criterio propuesto por Petrie (9) y que ha sido tratado en la sección 2.3 de este trabajo, evaluando la viscosidad extensional a la mitad de diversos filamentos formados con diferentes fuerzas inductoras, por lo que más que hacer un análisis del comportamiento de la viscosidad extensional en un solo filamento, se hará en un espectro amplio de filamentos que finalmente darán un panorama general del comportamiento de la disolución sujeta a diversos estados de tensión.

### 3.1 DESARROLLO DEL MODELO

Para entender el comportamiento viscoelástico de una disolución diluida de polímero, es necesario describir la interacción hidrodinámica que existe entre la molécula de polímero y el disolvente que la contiene, esta interacción depende de diversos factores como lo son, la concentración, presión, temperatura y desde luego tipo y tamaño de la molécula del polímero disuelto. cualesquiera

Una consideración importante, antes de iniciar el tratamiento teórico, es suponer que cualquiera que sean las características físicas de la molécula de polímero en estudio, tales como ramificaciones ocasionadas por diversos tipos de grupos funcionales o enlaces químicos, y que en definitiva afectan en el grado de interacción con la corriente de disolvente, pueden incluirse en los centros de resistencia hidrodinámica de la mancuerna, los cuales determinan finalmente el coeficiente de fricción con el que interacciona el sistema mancuerna-disolvente.

La magnitud de la interacción hidrodinámica es función de la configuración que tenga en un momento dado la mancuerna en estudio; esta configuración puede evaluarse desde el punto de vista matemático a partir de cambios en la magnitud y dirección de un tensor de configuración encargado de describir la posición relativa a un punto fijo entre las dos esferas, tal y como se muestra en la Fig. 3.1-1.

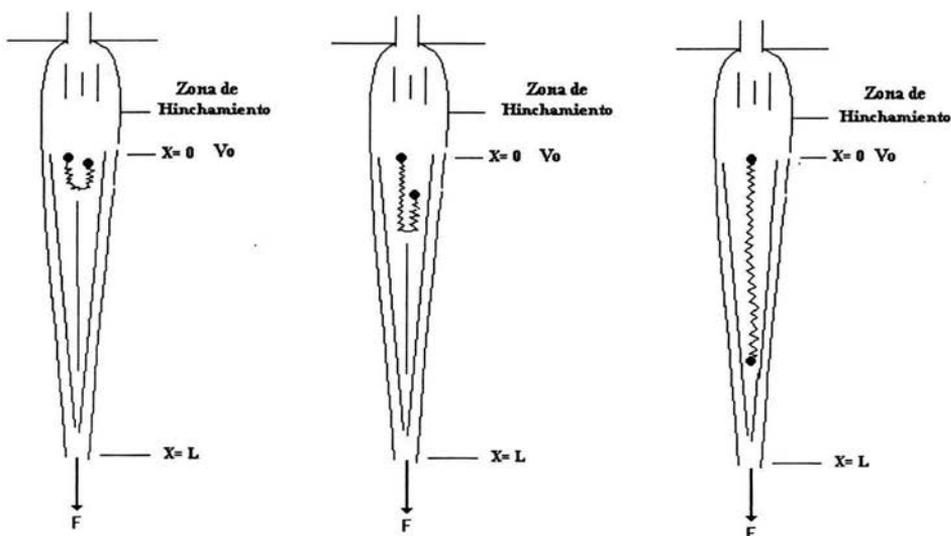


Fig. 3.1-1. Interacción hidrodinámica entre el disolvente y la mancuerna que representa al polímero

El modelo de la mancuerna permite hacer refinamientos teóricos para describir de una manera detallada la interacción dinámica mancuerna –disolvente con el fin de reproducir lo más cerca posible el comportamiento real de la disolución; en este modelo se considera que el esfuerzo con el cual responde la solución al ser inducido en ella un flujo extensional uniaxial, está determinado por una contribución por parte del polímero y la otra por parte del disolvente

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{\tau}}^s \quad 3.1$$

Donde:

$\underline{\underline{S}}$  = Contribución del polímero al tensor de esfuerzos

$\underline{\underline{\tau}}^s$  = Contribución del disolvente al tensor de esfuerzos

El esfuerzo por parte del disolvente puede estimarse a partir de la siguiente relación:

$$\underline{\underline{\tau}}^s = 2 \eta_s \underline{\underline{D}} \quad 3.2$$

Donde:

$\underline{\underline{D}}$  = Tensor rapidez de deformación

$\eta_s$  = Viscosidad del disolvente

La contribución del polímero al tensor total de esfuerzos satisface la ecuación de Maxwell convectiva superior dada por:

$$\lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{S}}} + \underline{\underline{S}} = 2 \eta_p \underline{\underline{D}} \quad 3.3$$

Donde:

$\lambda$  = Tiempo de relajamiento del polímero

$\overset{\nabla}{\underline{\underline{S}}}$  = Derivada convectiva superior de la contribución del polímero

$\eta_p$  = Viscosidad del polímero

Finalmente para completar los términos de la ecuación constitutiva que cuantifique los esfuerzos durante la formación del filamento, es necesario considerar un esfuerzo de tipo isotrópico o presión P que proviene de la naturaleza incompresible del material que compone el filamento, por lo que corrigiendo la ecuación 3.1, la ecuación constitutiva final será:

$$\underline{\underline{\sigma}} = - P \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{S}} + 2 \eta_s \underline{\underline{D}} \quad 3.4$$

Existen diversos modelos teóricos orientados a cuantificar la aportación del polímero al esfuerzo total, Bird (1) ha presentado uno de ellos, equivalente a la ecuación 3.3, que ha sido desarrollado con base en el modelo de la mancuerna dado por:

$$\underline{\underline{S}} = \left[ \frac{n H}{1 - \left( \frac{r^2}{L^2} \right)} \right] \underline{\underline{A}} - \frac{G b}{b + 2} \underline{\underline{I}} \quad 3.5$$

Mientras que la evolución del tensor de configuración encargado de describir las diferentes formas que va adquiriendo la mancuerna a medida que ésta interacciona con el disolvente durante la formación del filamento está dada por la siguiente relación

$$\lambda \frac{\nabla}{\underline{\underline{A}}} + \left[ \frac{1}{1 - \left( \frac{r^2}{L^2} \right)} \right] \underline{\underline{A}} = \left[ \frac{a^2 b}{3(b + 2)} \right] \underline{\underline{I}} = \frac{G b}{n H (b + 2)} \underline{\underline{I}} = \frac{L^2}{(b + 2)} \underline{\underline{I}} \quad 3.6$$

En la Tabla 3.1, puede identificarse cada una de las diferentes variables relativas a las ecuaciones 3.5 y 3.6.

El tensor de configuración  $\underline{\underline{A}}$  puede expresarse de la siguiente manera :

$$\underline{\underline{A}} = \begin{bmatrix} r_x r_x & r_x r_r & r_x r_\theta \\ r_r r_x & r_r r_r & r_r r_\theta \\ r_\theta r_x & r_\theta r_r & r_\theta r_\theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 r_1 & r_1 r_2 & r_1 r_3 \\ r_2 r_1 & r_2 r_2 & r_2 r_3 \\ r_3 r_1 & r_3 r_2 & r_3 r_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix} \quad 3.7$$

Donde cada uno de los componentes ij de la Ec. 3.7 corresponden al producto interior de los vectores de configuración encargados de medir la distancia relativa entre las dos esferas que componen la mancuerna.

La derivada convectiva superior  $\frac{\nabla}{\underline{\underline{A}}}$  está dada por :

$$\underline{\underline{A}} = \frac{\partial \underline{\underline{A}}}{\partial t} + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla \underline{\underline{A}} - (\nabla \underline{\underline{v}})^T \underline{\underline{A}} - \underline{\underline{A}} \cdot \nabla \underline{\underline{v}} \quad 3.8$$

TABLA 3.1-1

VARIABLE	NOMBRE
$\underline{r}$	Vector de configuración que describe la posición entre las dos mancuernas
$\lambda = \frac{\zeta_d}{4H}$	Tiempo de Relajamiento
$\zeta_d$	Coefficiente de Fricción
H	Módulo de Hooke
$a^2 = \frac{L^2 \lambda}{\theta} = \frac{3G}{nH}$	Cuadrado de la longitud molecular característica
$G = nkT$	Módulo de elasticidad
$n$	Concentración de mancuernas en la disolución
K	Constante de Boltzmann
T	Temperatura de la disolución
$b = \frac{3\theta}{\lambda} = \frac{nHL^2}{G}$	Parámetro de Extensión Finito (9)

Resulta importante la interpretación física de las Ecs. 3.5 y 3.6. La primera de ellas indica que el esfuerzo por parte de la mancuerna está determinado por un esfuerzo de tipo elástico característico de la molécula en particular, representada en este caso por la magnitud de la constante de Hooke,  $H$ , y que su crecimiento se ve disminuido por la presencia de un esfuerzo aleatorio de naturaleza térmica presentado por las moléculas del disolvente.

Por otra parte, la ecuación 3.6 indica que los diferentes cambios configuracionales que sufre la mancuerna a lo largo del desarrollo del filamento, están determinados por dos efectos, los de tipo interno de características elásticas, y los de tipo inercial descritos por la ecuación 3.8, en la cual se consideran:

1. Los cambios configuracionales respecto al tiempo en un punto fijo
2. Los cambios configuracionales espaciales, en la dirección del flujo
3. Los cambios configuracionales debido a la deformación que sufre la mancuerna.

Resulta aquí importante mencionar las características isotrópicas que presenta este modelo, y puede observarse en el papel que desempeña el tiempo de relajamiento  $\lambda = \frac{\zeta_d}{4H}$  a lo largo del desarrollo del tensor de configuración. Si se parte del hecho que la constante de Hooke es constante, y el tiempo de relajamiento también, necesariamente el coeficiente de fricción  $\zeta_d$  también lo es, lo que lleva a la conclusión de que el grado de interacción mancuerna-disolvente es el mismo durante todo el desarrollo del filamento independientemente de la configuración que vaya tomando la mancuerna. Algunos autores opinan (24) que este es un punto de refinamiento que debe hacerse al modelo de la mancuerna, ya que esta interacción mancuerna-disolvente realmente es de características anisotrópicas, es decir el coeficiente de fricción cambia a medida que se forma el filamento, esta propuesta es el motivo de desarrollo de este trabajo por lo en el siguiente capítulo se hará todo el tratamiento matemático para estudiar este efecto.

### 3.2 ECUACIONES ADIMENSIONALES

La expresión en coordenadas cilíndricas del tensor de configuración dada por la ecuación 3.7, cuando la solución es expuesta a un flujo extensional uniaxial se reduce a la siguiente expresión:

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} r_x r_x & 0 & 0 \\ 0 & r_r r_r & 0 \\ 0 & 0 & r_\theta r_\theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & r_{rr} & 0 \\ 0 & 0 & r_{\theta\theta} \end{bmatrix} \quad 3.9$$

Es importante observar que el comportamiento de la mancuerna dado por el tensor  $\underline{A}$ , puede

seguirse lo largo del eje X, si se considera el parámetro  $y$  dado por la diferencia de componentes normales y la traza  $z$  del mismo tensor, que en forma adimensional se pueden escribir como:

$$y = \frac{A_{xx} - A_{rr}}{L^2} = \frac{r_{xx} - r_{rr}}{L^2} \quad 3.10$$

$$z = \frac{Tr \underline{A}}{L^2} = \frac{A_{xx} + A_{rr} + A_{\theta\theta}}{L^2} = \frac{A_{xx} + 2A_{rr}}{L^2} = \frac{r_{xx} + 2r_{rr}}{L^2} \quad 3.11$$

donde se ha considerado conveniente usar como variable característica la longitud total  $L$  del filamento.

La evolución del tensor de configuración expresado por la ecuación 3.9 podrá seguirse a partir del modelo dado por la ecuación 3.6, que en notación de índices queda:

$$\lambda \overset{\nabla}{A}_{ij} + \left[ \frac{1}{1 - \left( \frac{r^2}{L^2} \right)} \right] A_{ij} = \left[ \frac{a^2 b}{3(b+2)} \right] \delta_{ij} = \frac{Gb}{nH(b+2)} \delta_{ij} = \frac{L^2}{(b+2)} \delta_{ij} \quad 3.12$$

Se puede demostrar fácilmente, a partir de la ecuación 3.9 que  $|r|^2 = \frac{Tr A}{L^2} = z$  por lo que la ecuación 3.12 se podrá escribir como :

$$\lambda \overset{\nabla}{A}_{ij} + \left[ \frac{1}{1-z} \right] A_{ij} = \left[ \frac{a^2 b}{3(b+2)} \right] \delta_{ij} = \frac{Gb}{nH(b+2)} \delta_{ij} = \frac{L^2}{(b+2)} \delta_{ij} \quad 3.12-a$$

Escribiendo la derivada convectiva superior del tensor de configuración  $\overset{\nabla}{A}$  dada por la ecuación 3.8 en notación de índices, se tiene :

$$\overset{\nabla}{A}_{ij} = \frac{\partial A_{ij}}{\partial t} + v_k \frac{\partial A_{ij}}{\partial x_k} - \frac{\partial v_i}{\partial x_k} A_{kj} - A_{ik} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} \quad 3.13$$

En concordancia con la definición del parámetro “y” dado por la ecuación 3.10, la ecuación 3.13 puede desarrollarse para los componentes xx y rr

Componente xx

$$\overset{\nabla}{A}_{xx} = v_x \frac{\partial A_{xx}}{\partial x} + v_r \frac{\partial A_{xx}}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial A_{xx}}{\partial \theta} - 2 A_{xx} \frac{\partial v_x}{\partial x} - 2 A_{xr} \frac{\partial v_x}{\partial r} - 2 A_{x\theta} \frac{\partial v_x}{\partial \theta} \quad 3.14$$

Componente rr

$$\overset{\nabla}{A}_{rr} = v_x \frac{\partial A_{rr}}{\partial x} + v_r \frac{\partial A_{rr}}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial A_{rr}}{\partial \theta} - 2 A_{rr} \frac{\partial v_r}{\partial r} - 2 A_{xr} \frac{\partial v_r}{\partial x} - 2 A_{r\theta} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \quad 3.15$$

Para evaluar los términos de las derivadas de la velocidad en las ecuaciones anteriores es necesario tomar en cuenta al tensor gradiente de velocidades  $L_{ij}$  dado por

$$L_{ij} = D_{ij} + W_{ij} \quad 3.16$$

En un flujo extensional uniaxial la mancuerna no presenta vorticidad durante el proceso de formación del filamento, por lo que el tensor gradiente de velocidades será igual al tensor rapidez de deformación  $D_{ij}$ . Para el caso de un flujo extensional de un fluido incompresible, su expresión es:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v'_x & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}v'_x & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}v'_x \end{bmatrix} = \dot{\underline{\underline{E}}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad 3.17$$

Donde :

$$\dot{\underline{\underline{E}}} = v'_x = \frac{\partial v_x}{\partial x} = \text{Rapidez de extensión}$$

Debido a la condición cinemática de un flujo extensional uniaxial en que cada gradiente de velocidad coincide con la dirección del flujo, la ecuación 3.15 se reduce a :

$$A_{xx} = v_x \frac{\partial A_{xx}}{\partial x} + v_r \frac{\partial A_{xx}}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial A_{xx}}{\partial \theta} - 2A_{xx} \frac{\partial v_x}{\partial x} \quad 3.18$$

$$A_{rr} = v_x \frac{\partial A_{rr}}{\partial x} + v_r \frac{\partial A_{rr}}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial A_{rr}}{\partial \theta} - 2A_{rr} \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad 3.19$$

Al sustituir las ecuaciones 3.18 y 3.19 en ecuación 3.12-a y obteniendo las expresiones para los componentes xx y rr, se obtiene:

Componente xx

$$\lambda \left\{ v_x \frac{\partial A_{xx}}{\partial x} + v_r \frac{\partial A_{xx}}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial A_{xx}}{\partial \theta} - 2A_{xx} \frac{\partial v_x}{\partial x} \right\} + \left( \frac{1}{1-z} \right) A_{xx} = \frac{a^2 b}{3(b+2)} = \frac{Gb}{nH(b+2)} = \frac{L^2}{(b+2)}$$

3.20

Componente rr

$$\lambda \left\{ v_x \frac{\partial A_{rr}}{\partial x} + v_r \frac{\partial A_{rr}}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial A_{rr}}{\partial \theta} - 2A_{rr} \frac{\partial v_r}{\partial r} \right\} + \left( \frac{1}{1-z} \right) A_{rr} = \frac{a^2 b}{3(b+2)} = \frac{Gb}{nH(b+2)} = \frac{L^2}{(b+2)}$$

3.21

Las ecuaciones anteriores representan los componentes del tensor de configuración y permiten definir la posición y orientación entre las dos mancuernas que representan al polímero a lo largo de la formación del filamento.

Restando la ecuación del componente rr del componente xx y teniendo en cuenta que  $(A_{xx}-A_{rr})$ , no son función ni de r ni de  $\theta$ , se llega finalmente a una expresión en términos de la diferencia de componentes normales del tensor de configuración.

$$\lambda \left\{ v_x \frac{\partial(A_{xx} - A_{rr})}{\partial x} - 2 A_{xx} \frac{\partial v_x}{\partial x} - 2 A_{rr} \frac{\partial v_r}{\partial r} \right\} + \left( \frac{1}{1-z} \right) (A_{xx} - A_{rr}) = 0 \quad 3.22$$

Si se consideran las variables adimensionales de la Tabla 3.2-1

TABLA 3.2-1

VARIABLE DIMENSIONAL	VARIABLE ADIMENSIONAL	NOMBRE
$x$	$X = \frac{x}{L}$	Posición puntual en el filamento
$v_x$	$u = \frac{v_x}{v_0}$	Velocidad adimensional en la dirección del filamento
$t = \frac{v_0}{L}$	$\alpha = \frac{\lambda v_0}{L}$	No. de Deborah
$\frac{\partial v_x}{\partial x}$	$\frac{v_0}{L} \frac{\partial u}{\partial X} = \frac{v_0}{L} u'$	
$\frac{\partial v_r}{\partial r}$	$\frac{v_0}{2L} u'$	
$A_{xx} - A_{rr}$	$y = \frac{A_{xx} - A_{rr}}{L^2}$	Diferencia de componentes normales del tensor de configuración
$\frac{\partial(A_{xx} - A_{rr})}{\partial x}$	$y' = \frac{\partial y}{\partial X} = \frac{1}{L} \frac{\partial(A_{xx} - A_{rr})}{\partial x}$	
$A_{xx} - 2A_{rr}$	$z = \frac{A_{xx} - 2A_{rr}}{L^2}$	Traza del tensor de Configuración
$2A_{xx} - A_{rr}$	$y+z = \frac{2A_{xx} - A_{rr}}{L^2}$	

la expresión adimensional de la diferencia de componentes normales del tensor de configuración dada por la ecuación 3.22 queda como:

$$\alpha u y' - \alpha (y + z) u' + \frac{y}{1 - z} = 0 \quad 3.23$$

Tomando la traza de ecuación 3.6 se obtiene:

$$\lambda \left[ A_{xx}^{\nabla} + A_{rr}^{\nabla} + A_{\theta\theta}^{\nabla} \right] + \left( \frac{1}{1 - z} \right) [A_{xx} + A_{rr} + A_{\theta\theta}] = \frac{a^2 b}{(b + 2)} = \frac{3Gb}{nH(b + 2)} = \frac{3L^2}{(b + 2)} \quad 3.24$$

o también:

$$\lambda \left[ A_{xx}^{\nabla} + 2A_{rr}^{\nabla} \right] + \left( \frac{1}{1 - z} \right) [A_{xx} + 2A_{rr}] = \frac{a^2 b}{(b + 2)} = \frac{3Gb}{nH(b + 2)} = \frac{3L^2}{(b + 2)} \quad 3.25$$

Teniendo en cuenta que los componentes del tensor de configuración  $A_{xx}$  y  $A_{rr}$  son independientes de  $r$  y  $\theta$ , las ecuaciones 3.18 y 3.19 se reducen a:

$$A_{xx}^{\nabla} = v_x \frac{\partial A_{xx}}{\partial x} - 2A_{xx} \frac{\partial v_x}{\partial x} \quad 3.26$$

$$A_{rr}^{\nabla} = v_x \frac{\partial A_{rr}}{\partial x} - 2A_{rr} \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad 3.27$$

Sustituyendo ecuaciones 3.26 y 3.27 en ecuación 3.25

$$\lambda \left\{ v_x \frac{\partial (A_{xx} + 2A_{rr})}{\partial x} - 2 \left( A_{xx} \frac{\partial v_x}{\partial x} + 2A_{rr} \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right\} + \left( \frac{1}{1 - z} \right) (A_{xx} + 2A_{rr}) = \frac{3L^2}{(b + 2)} \quad 3.28$$

Considerando los términos adimensionales de la Tabla 3.2-1, la forma adimensional de la traza del tensor de configuración dada por la ecuación 3.28 es :

$$\alpha u z' - 2\alpha y u' + \frac{z}{1 - z} = \frac{3}{(b + 2)} \quad 3.29$$

Las ecuaciones 3.23 y 3.29 describen la evolución configuracional de la mancuerna cuando el filamento está en formación; sin embargo, ahora es necesario acoplar estas dos ecuaciones con la ecuación que describe al flujo extensional uniaxial y para esto resulta conveniente realizar un balance de momentum en el filamento.

### 3.3 BALANCE DE MOMENTUM EN EL FILAMENTO

Como se discutió al inicio de este capítulo durante el desarrollo de un flujo extensional uniaxial, las propiedades reológicas de la solución varían puntualmente, fundamentalmente debido por una parte a que el gradiente de velocidades no es constante a lo largo del filamento y por la otra a que la fuerza  $F$  con que es inducido el flujo se ve afectada por fuerzas externas tales como las fuerzas gravitacionales, las fuerzas inerciales y las fuerzas de tensión superficial. En este estudio teórico se supondrá que estas fuerzas son despreciables y por lo tanto la fuerza generadora del flujo puede considerarse constante a lo largo de todo el filamento, en estas condiciones ésta se verá balanceada por el filamento únicamente por la manifestación de los esfuerzos, de tal manera que esta condición se podrá escribir como:

$$F = [\sigma_{xx} - \sigma_{rr}] A_s(x) \quad 3.30$$

El área transversal del filamento,  $A_s(x)$ , está relacionada con la velocidad  $v_x$  mediante la ecuación de continuidad

$$Q = A_s(x) \cdot v_x \quad 3.31$$

donde :

$Q$  = Flujo volumétrico

$v_x$  = Velocidad de la corriente de flujo

Debido a que en el balance de momentum los esfuerzos que se presentan están considerando la contribución del polímero y del disolvente, es necesario ocupar nuevamente la ecuación 3.4, la cual en notación de índices es:

$$\sigma_{ij} = -P \delta_{ij} + S_{ij} + 2\eta_s D_{ij} \quad 3.32$$

Al tomar los componentes normales, se tiene:

Componente xx

$$\sigma_{xx} = -P + S_{xx} + 2\eta_s D_{xx} \quad 3.33$$

Componente rr

$$\sigma_{rr} = -P + S_{rr} + 2\eta_s D_{rr} \quad 3.34$$

La aportación al esfuerzo ahora por parte del polímero está dado por la ecuación 3.5, con los siguientes componentes:

Componente xx

$$S_{xx} = \left[ \frac{nH}{1 - \left(\frac{r^2}{L^2}\right)} \right] A_{xx} - \frac{Gb}{b+2} \quad 3.35$$

Componente rr

$$S_{rr} = \left[ \frac{nH}{1 - \left(\frac{r^2}{L^2}\right)} \right] A_{rr} - \frac{Gb}{b+2} \quad 3.36$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.33 y 3.34 en la ecuación 3.30, la fuerza generadora del filamento podrá expresarse como :

$$\frac{F}{A_s} = (S_{xx} - S_{rr}) + 2\eta_s (D_{xx} - D_{rr}) \quad 3.37$$

Sustituyendo ecuaciones 3.35 y 3.36 en ecuación 3.37, se obtiene:

$$\frac{F}{A_s} = \left[ \frac{nH}{1 - \left(\frac{r^2}{L^2}\right)} \right] (A_{xx} - A_{rr}) + 2\eta_s (D_{xx} - D_{rr}) \quad 3.38$$

La cual puede expresarse adimensionalmente ocupando el grupo de variables dados en la Tabla 3.3-1, obteniéndose finalmente:

$$\frac{\alpha u}{\zeta} = \frac{b\beta y}{1-z} + 3(1-\beta)\alpha u' \quad 3.39$$

TABLA 3.3-1

PARÁMETRO	NOMBRE
$b = \frac{nHL^2}{G}$	Parámetro de extensión finita
$\zeta = \frac{(\eta_p + \eta_s)Q}{FL} = \frac{\eta A_s v_x}{FL}$	Parámetro de fuerza inversa
$\beta = \frac{\eta_p}{\eta_p + \eta_s}$	Fracción de viscosidad del polímero
$\alpha = \frac{\lambda v_0}{L}$	Número de Deborah
$\eta_p$	Viscosidad del polímero
$y = \frac{A_{xx} - A_{rr}}{L}$	Diferencia de componentes normales del tensor de configuración
$z = \frac{A_{xx} + 2A_{rr}}{L^2}$	Traza del tensor de configuración
$z(r^2) = \left[ \frac{1}{1 - \left(\frac{r^2}{L^2}\right)} \right] = \left[ \frac{1}{1 - z} \right]$	Factor de fuerza no lineal
$D_{xx} = \frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{v_0}{L} u'$	
$D_{rr} = \frac{\partial v_r}{\partial r} = -\frac{v_0}{2L} u'$	

### 3.4 CONDICIONES INICIALES

Las ecuaciones 3.23, 3.29 y 3.39 representan al modelo propuesto por Petrie (9) para el estudio de flujos extensionales uniaxiales de disoluciones de polímero diluidas, que deben ser resueltas simultáneamente.

En lo que respecta a condiciones iniciales, la primera debe corresponder a la velocidad inicial  $u_0$  que claramente tomará el valor de la unidad, si la velocidad con la que se desarrolla el flujo  $v_x$  se hace adimensional con la velocidad inicial  $v_0$  al inicio de la elongación en  $x_0$ ; y dos términos configuracionales  $y(0)$  y  $z(0)$  cuyos valores deben ser elegidos de tal manera que reflejen la historia del flujo de la solución; es decir, que tome en

cuenta las condiciones de la mancuerna cuando sea expuesta por primera vez al flujo extensional, esto es importante porque las disoluciones viscoelásticas de polímeros presentan memoria y por lo tanto, repercutirá en el valor de la viscosidad que vaya obteniendo la solución durante la formación del filamento.

Por la otra parte, estas condiciones deben de mostrar el estado de tensión de la molécula al interactuar con el flujo principal; es decir, este par de condiciones iniciales deben estar en función de parámetros físicos y reológicos modificables; para esto, debe considerarse al tensor de esfuerzos  $\underline{S}$  del polímero, ya que su diferencia de esfuerzos normales junto al valor de su traza describirán conjuntamente las diferentes condiciones configuracionales de la mancuerna, y a su vez estarán en función de parámetros controlables por el experimentador. Si  $N_1$  representa la variable adimensional que corresponde a la diferencia de esfuerzos normales de la mancuerna que representa al polímero, expresada como:

$$N_1 = S_{xx} - S_{rr} \quad 3.40$$

y  $T_p$ , la traza del tensor de esfuerzos que describe el comportamiento de la mancuerna a medida que se genera el filamento, dada por :

$$T_p = S_{xx} + 2S_{rr} \quad 3.41$$

La diferencia de esfuerzos normales a la que se encuentra expuesta la mancuerna, en función de la diferencia de componentes normales del tensor de configuración, puede obtenerse al sustituir en la ecuación 3.40, las Ecs. 3.35 y 3.36

$$N_1 = S_{xx} - S_{rr} = \left[ \frac{nH}{1 - \left[ \frac{r^2}{L^2} \right]} \right] [A_{xx} - A_{rr}] \quad 3.42$$

La cual puede adimensionarse usando los grupos proporcionados en la Tabla 3.3-1 quedando finalmente como :

$$N_1 = \frac{Q}{Fu_o} (S_{xx} - S_{rr}) = \frac{b\beta\zeta}{\alpha} \left[ \frac{y}{1-z} \right] \quad 3.43$$

Esta ecuación predice parte de la interacción dinámica de la mancuerna con el flujo principal. Claramente, si  $S_{xx} - S_{rr}$  vale cero, indicará que ambos esfuerzos son iguales y corresponderá a la situación donde la mancuerna en condición de equilibrio en forma esférica inicia su proceso de elongación. Sin embargo, puede darse el caso en que al inicio de la formación del filamento, la mancuerna no parta de esta condición ideal, debido a muy diversas razones, la más común es la transición de flujo, de cortante a extensional al que necesariamente se ve expuesta la solución al inicio del experimento, o bien a la condición de hinchamiento que las disoluciones de polímeros presentan al inicio del flujo.

Si la mancuerna está ligeramente alargada necesariamente  $S_{xx} > S_{rr}$  y tenderá a hacerse mayor esta diferencia a medida que se desarrolla el filamento, en la condición de extensión máxima  $S_{xx} \gg S_{rr}$ , y su valor numérico estará determinado por las variables reológicas y configuracionales dadas en la Ec. 3.43 .

El valor inicial de la diferencia de esfuerzos normales  $\nu$  de la mancuerna, está determinada directamente por la Ec.3.43

$$\nu = \frac{b \beta \zeta}{\alpha} \left( \frac{y(o)}{1 - z(o)} \right) \quad 3.44$$

de donde se puede obtener el valor inicial de la diferencia de componentes normales del tensor de configuración, al resolver para  $y(0)$  la ecuación 3.44

$$y(0) = \frac{\alpha \nu}{b \beta \zeta} [1 - z(o)] \quad 3.45$$

Esta ecuación permite describir todas las posibles condiciones configuracionales iniciales  $y_0$ , discutidas anteriormente, al modificar la diferencia de esfuerzos normales  $\nu$  a la que se encuentra sujeta la mancuerna en un momento dado.

La traza del tensor que describe los esfuerzos a los que se ve expuesta la mancuerna, en función del tensor de configuración, puede obtenerse directamente al sustituir las Ecs 3.35 y 3.36 en la Ec.3.41

$$T_r S = S_{xx} + 2S_{rr} = \left[ \frac{nH}{1 - \left( \frac{r^2}{L^2} \right)} \right] [A_{xx} + 2A_{rr}] - \frac{3Gb}{b+2} \quad 3.46$$

Con su expresión adimensional dada por :

$$T_p = \frac{Q}{Fu_0} T_r S = \frac{b \beta \zeta}{\alpha} \left( \frac{z}{1-z} - \frac{3}{b+2} \right) \quad 3.47$$

Esta ecuación indica el esfuerzo promedio al que es expuesto el fluido al ser aplicada la fuerza F; una traza  $T_p$  pequeña indicará un filamento con baja rapidez de extensión y una tensión en la mancuerna pequeña. Necesariamente si  $T_p$  toma un valor de cero indicará que no hay flujo Q y que la mancuerna no está siendo deformada de su condición inicial.

A partir de las ecuaciones 3.47 es posible obtener la expresión correspondiente al valor inicial de la otra variable configuracional  $z_0$  con que debe ser resuelto el modelo planteado por las ecuaciones 3.23, 3.29 y 3.39, y con el fin de poder variar el valor de  $z(0)$ , es posible asignar un valor igual a  $\pi$  al valor inicial de la traza del tensor de esfuerzos del polímero.

$$\pi = \frac{b \beta \zeta^*}{\alpha} \left( \frac{z(0)}{1-z(0)} - \frac{3}{b+2} \right) \quad 3.48$$

Resolviendo para  $z(0)$

$$z(0) = \frac{\left( \frac{3}{b+2} \right) + \left( \frac{\alpha \pi}{b \beta \zeta} \right)}{\left( \frac{b+5}{b+2} + \frac{\alpha \pi}{b \beta \zeta} \right)} \quad 3.49$$

Las ecuaciones 3.45 y 3.49 representan las expresiones de las condiciones iniciales con que debe resolverse el modelo planteado, y pueden cambiar su valor según lo haga  $v$  y  $\pi$ .

Si las condiciones iniciales fueran las que corresponden al equilibrio, es decir, la condición física en la cual la molécula se asemeja a una pequeña esfera, claramente  $y(0)$  tendrá un valor de cero ya que el comportamiento de "y" a lo largo del filamento indica la orientación de la mancuerna inducido por la interacción de ésta con el disolvente. En esta condición particular, el valor de la traza  $\pi$  del tensor que representa al polímero, tendrá también un valor de cero ya que su magnitud debe reflejar la condición de equilibrio en que se encuentra la mancuerna respetando su forma esférica.

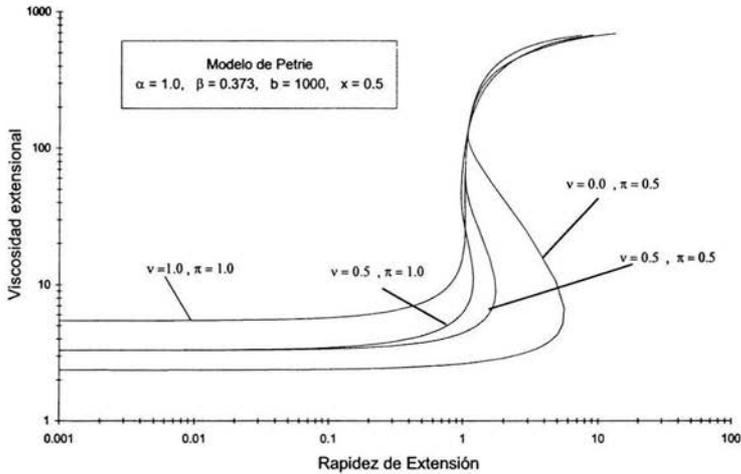
Por lo que al sustituir esta condición en la ecuación 3.49, la traza inicial del tensor de configuración estará dada por:

$$z(0) = \frac{3}{(b+5)} \quad 3.50$$

Desde luego esta es una condición irreal en un flujo extensional simple y más en disoluciones diluidas de polímeros, dada la alta movilidad que presentan; sin embargo es importante notar que a partir de las ecuaciones 3.45 y 3.49 puede indicarse las diferentes condiciones de inicio del flujo.

En la Fig. 3.4-1 se presenta el resultado de la solución numérica del modelo para diferentes condiciones iniciales, variando  $v$  y  $\pi$  en donde se puede observar el efecto de las condiciones iniciales en una serie de experimentos con filamentos generados con diferentes valores del parámetros de fuerza inversa  $\zeta$ , que oscila entre 500 y 0.0007, la viscosidad que se reporta, es la que se obtiene a la mitad en cada filamento.

En el capítulo 6 se hará una interpretación más detallada de este conjunto de curvas.



**Fig. 3.4-1.** Efecto de las condiciones iniciales en el crecimiento de la viscosidad extensional

### 3.5 VISCOSIDAD EXTENSIONAL UNIAxIAL.

La viscosidad extensional puntual para un flujo extensional uniaxial no homogéneo a diferencia de la definición de viscosidad de tensión dada por la ecuación 2.17, ahora es función de la posición e independiente del tiempo, y puede definirse como:

$$\eta_{\dot{E}} = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{rr}}{\dot{E}} \quad 3.51$$

Si se consideran las variables adimensionales de la Tabla 3.5-1, la expresión de la viscosidad extensional uniaxial adimensional, podrá escribirse como:

$$\eta_E = \frac{u_x}{\zeta \left( \frac{du_x}{dX} \right)} = \frac{u_x}{\zeta \dot{E}} = \frac{u_x}{\zeta u_x'} \quad 3.52$$

TABLA 3.5-1

VARIABLE DIMENSIONAL	VARIABLE DIMENSIONAL	NOMBRE
$x$	$X = \frac{x}{L}$	Posición adimensional
$\frac{1}{F}$	$\zeta = \frac{\eta_o Q}{FL}$	Parámetro de Fuerza inversa
$v_x$	$u_x = \frac{v_x}{v_o}$	Velocidad Adimensional
$\eta_E^*$	$\eta_E = \frac{\eta_E^*}{\eta_o}$	Viscosidad Adimensional

Hay que recordar que los valores de viscosidad que se estimen a partir de esta ecuación deben hacerse en una posición determinada, para cada parámetro de fuerza inversa  $\zeta$  aplicado; a lo largo de este trabajo se utilizará en  $x = 0.5$ .

## CAPÍTULO 4

### MODELO DE LA MANCUERNA UN PUNTO DE VISTA MOLECULAR Y ANISOTRÓPICO

#### 4.0 INTRODUCCIÓN

Existe la posibilidad de hacer muchos refinamientos al modelo anteriormente propuesto; la selección apropiada de los efectos fenomenológicos a mejorar depende de los objetivos particulares de cada investigador; al parecer, la mayoría de los estudios recientes están enfocados a proponer modelos de la mancuerna cada vez más complicados (24), en donde ahora las mancuernas están compuestas de diversas esferas cuya función es representar a la serie de monómeros que componen la molécula real de polímero; o bien existen tendencias en la que se adapta el modelo original a casos particulares que permiten describir interacciones hidrodinámicas mancuerna-disolvente muy específicas como el caso de disoluciones con polielectrolitos (6). Sin embargo, en el desarrollo de este trabajo se tiene como objetivo hacer una descripción de la interacción de la mancuerna con el disolvente más fina en comparación con la que se ha descrito en el capítulo anterior, en la que se capturen efectos fenomenológicos importantes, como el caso del cambio de forma que sufre la mancuerna que representa a la molécula de polímero a medida que se desarrolla el filamento; es decir, se hará una descripción de la hidrodinámica de interacción de tipo anisotrópico, dependiente de la configuración, en la que se acepta ahora, a diferencia del caso anterior, que la mancuerna posee nuevas propiedades, como lo es la posibilidad de rotar, dependiendo del estado de configuración que muestre en un punto específico del filamento, además, que tiene la posibilidad de ser deformada y orientada por la corriente de flujo, y sobre todo que estas nuevas propiedades repercuten sobre el comportamiento reológico de la disolución.

A lo largo del desarrollo teórico de este capítulo, se obtendrá una ecuación en base a un modelo de la mancuerna modificado, que permita describir el estado de configuración de la mancuerna a partir de una descripción hidrodinámica que considere un coeficiente de fricción de características anisotrópicas dependiente de la configuración con la consideración extra de la ineficiencia de rotación de la mancuerna. todo esto con la intención de hacer comparaciones acerca de la respuesta viscoelástica de la disolución con los resultados reportados por Petrie (9) ya antes descritos brevemente en el capítulo anterior.

#### 4.1 MODELO DE LA MANCUERNA

El modelo de la mancuerna considera que la molécula de polímero está representada por un par de esferas o cuentas conectadas por un resorte como se muestra en la Fig.4.1-1

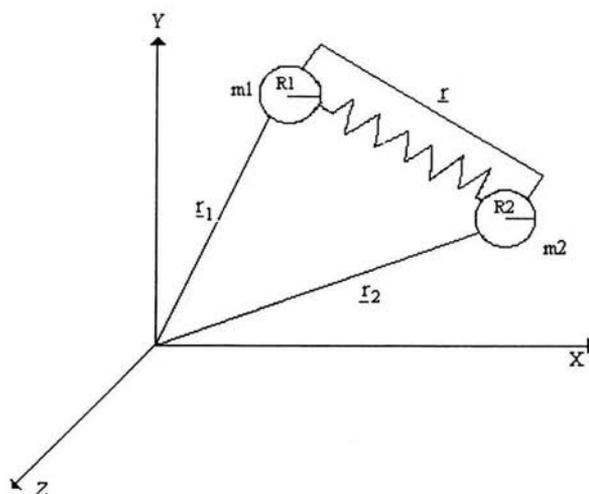


Fig. 4.1-1. Modelo de la mancuerna

Las esferas tienen masas  $m_1$  y  $m_2$  y radios  $R_1$  y  $R_2$  respectivamente. La localización de cada uno de los centros de las esferas está dada por los vectores de posición  $\underline{r}_1$  y  $\underline{r}_2$ , con respecto a un sistema de coordenadas fijo. El vector de configuración  $\underline{r} = \underline{r}_2 - \underline{r}_1$ , especifica la orientación de la mancuerna en el espacio y la distancia instantánea entre los centros de masa de las esferas

En el desarrollo del modelo se deben hacer las siguientes consideraciones:

1. Hay  $n$  mancuernas por unidad de volumen contenidas en un disolvente de características newtonianas, de tal manera que en la solución no se presentan gradientes de concentración.
2. La solución es lo suficientemente diluida que las mancuernas no interactúan entre sí.
3. Cuando se induce un flujo extensional en la solución, las mancuernas experimentan arrastre hidrodinámico por el disolvente, de tal manera que éstas se pueden orientar y extender en la dirección del campo de flujo.

4. Se supone que las mancuernas son tan pequeñas que experimentan fuerzas de tipo Browniano por parte del disolvente, y que estas fuerzas actúan en dirección opuesta a como lo hace la orientación y extensión de las fuerzas hidrodinámicas.
5. Se supone que cada macromolécula de polímero puede dividirse en cierto número  $N$  de subunidades estadísticas y que cada subunidad tiene una longitud "a". El número  $N$  es por lo tanto proporcional al peso molecular del polímero y  $Na$  representará la longitud total de la macromolécula extendida y  $\sqrt{N} a$  representará el radio de la molécula en el estado de equilibrio.

El modelo de la mancuerna está fundamentado en el análisis de la respuesta que tiene la molécula al verse expuesta al flujo del disolvente y para esto es necesario considerar la serie de fuerzas que actúan directamente sobre la mancuerna y al respecto se tomarán en cuenta las siguientes:

La fuerza inercial, la fuerza de fricción hidrodinámica, la fuerza del conector y la fuerza browniana.

#### 4.2 FUERZA INERCIAL

Esta fuerza tiene como objetivo considerar la aceleración relativa  $\ddot{r}$  que tiene una esfera respecto a la otra por efecto de la interacción hidrodinámica que ejerce el disolvente sobre la mancuerna.

Esta fuerza está expresada por:

$$\underline{F}_I = m \ddot{\underline{r}} \quad 4.1$$

Donde:

$m$  = masa de la esfera

$\ddot{\underline{r}}$  = aceleración de una esfera relativa a la otra

#### 4.3 FUERZA DE FRICCIÓN HIDRODINÁMICA

La fuerza de fricción hidrodinámica se presenta al tener contacto el fluido con la mancuerna y su interacción, es de origen viscoso y puede evaluarse a partir de la ecuación de Stokes (4), la cual establece que las fuerzas de arrastre que actúan sobre una esfera fija de radio  $R$  inmersa en un flujo de un fluido de densidad  $\rho$ , viscosidad  $\mu$  y velocidad  $\underline{V}_\infty$ , son de tres tipos: Fuerza de flotación, fuerza de resistencia por forma y fuerza de fricción, tal y como se representan en la Ec. 4.2.

$$\underline{F} = \left[ \frac{4}{3} \pi R^3 \rho g \right] + \left[ 2 \pi \mu R \underline{V}_\infty \right] + \left[ 4 \pi \mu R \underline{V}_\infty \right] \quad 4.2$$

Si se supone que la fuerza de flotación, dada por el primer término, para el caso de una esfera de pequeñas dimensiones inmersa en un fluido es despreciable, la ecuación anterior se reduce a:

$$\underline{F} = 6 \pi \mu R \underline{V}_\infty \quad 4.3$$

Es común expresar esta ecuación en términos del coeficiente de fricción  $\zeta$  (26)

$$\underline{F} = \zeta \underline{V}_\infty \quad 4.4$$

Donde:

$$\zeta = 6 \pi \mu R$$

La ecuación anterior fue deducida pensando en una esfera estática, sin embargo para un sistema en donde existe un movimiento relativo entre las esferas y la corriente del flujo como es el caso de este modelo, será necesario adaptarse considerando ahora una velocidad  $\underline{v}$  que exprese la velocidad relativa entre el solvente y la mancuerna.

$$\underline{F} = \zeta \underline{v} \quad 4.5$$

Debido a la interacción entre la mancuerna y el disolvente, el estado de configuración de ésta tiende a cambiar continuamente desde su condición de equilibrio en forma esférica hasta una condición completamente extendida, de aquí que la fuerza hidrodinámica dada por la Ec.4.5 también lo hará, ya que por un lado, el coeficiente de fricción cambia al cambiar de forma la mancuerna y por el otro, la velocidad relativa mancuerna-disolvente cambia puntualmente a medida que la configuración lo hace durante la formación del filamento.

Esta expresión permite evaluar, a partir de modificaciones en el factor de fricción, fuerzas hidrodinámicas con diferentes grados de interacción mancuerna-disolvente como a continuación se exponen.

#### 4.4 FUERZA DE FRICCIÓN HIDRODINÁMICA CON UN COEFICIENTE DE FRICCIÓN INDEPENDIENTE DE LA CONFIGURACIÓN E ISOTRÓPICO

Un primer intento de expresar los posibles cambios de la fuerza hidrodinámica por efectos de la variabilidad del factor de fricción y de la velocidad relativa entre el disolvente y la mancuerna, es considerar dadas las dimensiones de la mancuerna que aunque ésta cambia de forma a lo largo del filamento, la variación del factor de fricción no tiene un efecto significativo en el valor final de la fuerza hidrodinámica, es decir puede considerarse constante e isotrópico.

La fuerza hidrodinámica o fuerza de arrastre, puede expresarse a partir de la ecuación 4.5, sólo que ahora la velocidad  $\underline{v}$  deberá expresarse como aquella resultante de la diferencia entre la velocidad de la corriente del disolvente y la velocidad de la mancuerna que en un momento dado se tenga a lo largo del filamento; la primera de ellas puede estimarse como el producto punto del tensor gradiente de velocidades por el vector de configuración, mientras que la segunda estará dada por la rapidez de cambio del mismo vector de configuración, es decir :

$$\underline{F}_H = \zeta_o \left( \underline{L}' \cdot \underline{r}' - \dot{\underline{r}}' \right) \quad 4.6$$

donde:

- $\underline{F}_H$  = Fuerza de fricción hidrodinámica
- $\zeta_o = 6 \pi \eta_s \sqrt{N} a$  = Coeficiente de fricción isotrópico
- $\underline{L}' \cdot \underline{r}'$  = Velocidad de la corriente de flujo
- $\dot{\underline{r}}'$  = Rapidez de cambio del vector de configuración
- $\underline{L}'$  = Tensor gradiente de velocidades del flujo principal
- $\underline{r}'$  = Vector de configuración .

#### 4.5 FUERZA DE FRICCIÓN HIDRODINÁMICA CON UN COEFICIENTE DE FRICCIÓN DEPENDIENTE DE LA CONFIGURACIÓN E ISOTRÓPICO

Existe evidencia física de que la interacción entre las moléculas de polímero con el disolvente cambia continuamente a medida que se desarrolla un determinado tipo de flujo (2), el más conocido es el fenómeno de reducción de arrastre que ocasiona una pequeña cantidad de polímero disuelto en agua a elevados números de Reynolds durante un flujo cortante simple, lo que indica claramente que el grado de interacción entre la molécula y el disolvente, contemplado en la Ec.4.6 es pobre en su descripción, al parecer la problemática estriba en la estimación del coeficiente de fricción  $\zeta_o$ .

Durante la formación de un flujo extensional uniaxial, justo al aplicar la fuerza inductora del flujo y centrando la atención en la mancuerna que representa al polímero la cual se asume en primera instancia que se encuentra en equilibrio y por lo tanto manifestando una forma esférica, presentará un efecto simultáneo de rotación y extensión siendo al inicio mas intenso el primero que el segundo, esto debido a la forma de la mancuerna, sin embargo ésta condición tiende a invertirse a medida que se extiende la mancuerna ya que esta tiende a adquirir una forma mas alargada, debido a una creciente interacción mancuerna- disolvente, hasta que finalmente el efecto de rotación desaparece por completo.

Resulta evidente ante esta nueva descripción del fenómeno de formación del filamento, la necesidad de plantear un coeficiente de fricción con una triple característica, la primera, que sea dependiente de la configuración, la segunda, que tome en cuenta los diferentes cambios de forma que adquiere la mancuerna a medida que se extiende y la tercera, que considere las variaciones de los efectos de rotación que sufre la mancuerna durante la formación del filamento, es decir, la ecuación la Ec. 4.6 deberá replantearse de la siguiente manera:

$$\underline{F}_H = \zeta(r') \left( \underline{L}' \cdot \underline{r}' - \dot{\underline{r}}' \right) \quad 4.7$$

En la que se supone que en el factor de fricción  $\zeta(r')$  ahora dependiente de la configuración, están involucradas las tres características antes mencionadas.

El primer intento de modelar estos cambios en la expresión del coeficiente de fricción, es la ecuación de De Gennes (24), en la cual propone la siguiente relación:

$$\zeta(r') = \zeta_0 Q(r') \quad 4.8$$

Donde :

$$Q(r') = \frac{r'}{\sqrt{Na}} = \text{Función escalar del vector de configuración } \underline{r'}$$

$\zeta_0$  = Coeficiente de fricción isotrópico

En este caso se considera que la fuerza hidrodinámica evaluada a partir de la Ec.4.7 es de características isotrópicas en el que el coeficiente de fricción se ve incrementado en forma lineal a como lo hace el vector de configuración  $r'$ .

Esta ecuación aunque más realista, ya que depende de la configuración, resulta pobre en su descripción dado que no describe el incremento en el valor del coeficiente de fricción por efectos de cambios de forma de la mancuerna (se sigue considerando isotrópica), tampoco los efectos de rotación ni su dificultad gradual para hacerlo a medida que se desarrolla el flujo.

#### 4.6 FUERZA DE FRICCIÓN HIDRODINÁMICA CON UN COEFICIENTE DE FRICCIÓN DEPENDIENTE DE LA CONFIGURACIÓN Y ANISOTRÓPICO

La imposibilidad de poder manifestar anisotropía del coeficiente de fricción  $\zeta(r)$  en la ecuación 4.7 ha sido superada en principio, por estudios específicos de Chwang y Wu (24) hechos sobre flujos alrededor de diferentes esferoides de radios principales  $r_0$  y  $r'$  de los cuales se desprendieron las siguientes ecuaciones:

$$\zeta(r') = \frac{32 \pi r' e^3}{\left[ 2e + (3e^2 - 1) \ln \frac{1+e}{1-e} \right]} \quad 4.9$$

y

$$\sigma(r') = 1 - \frac{1}{2} \left[ \frac{2e + (3e^2 - 1) \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right)}{-2e + (1+e^2) \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right)} \right] \quad 4.10$$

Donde :

$$e = \frac{\sqrt{r'^2 - r_0^2}}{r'} = \text{Excentricidad del esferoide extendido}$$

$$\sigma(r') = \text{Función escalar del vector de configuración } r'$$

Chwang y Wu, propusieron que el efecto de la anisotropía y conformación en la fuerza de fricción hidrodinámica puede estimarse a partir de la siguiente ecuación

$$\underline{F}_H = \mathcal{J}^*(r') \left[ \underline{I} - \sigma(r') \underline{P} \underline{P} \right] \left[ \underline{L}' \cdot \underline{r}' - \dot{r}' \right] \quad 4.11$$

Donde:

$\mathcal{J}^*(r')$  = Tensor coeficiente de fricción dependiente de la configuración.

$\underline{P} = \frac{\underline{r}'}{r'}$  = Vector unitario en la dirección del vector de configuración  $r'$

$\sigma(r')$  = Función escalar del vector de configuración y de la excentricidad de la mancuerna.

Si se parte del hecho de que al inicio del flujo, la mancuerna está en condiciones de equilibrio, el valor de la excentricidad de las esferas que constituyen a la mancuerna debe valer cero, indicando con esto que su configuración total es completamente esférica, ante esto la predicción de la magnitud de la función escalar  $\sigma(r')$  dada por la ecuación 4.10 debe valer cero, ya que con esto la ecuación 4.11 se verá reducida a la ecuación 4.6, permitiendo estimar de esta manera, una fuerza hidrodinámica con un coeficiente de fricción isotrópico.

Al crecer el filamento, el vector de configuración  $r'$  se ve incrementado drásticamente, permitiendo que el valor de la excentricidad se acerque a un valor de 1, indicando que la mancuerna se encuentra completamente extendida, ante esto la ecuación 4.10 expresará valores límite de  $\frac{1}{2}$  de la función escalar  $\sigma(r')$ , indicando con esto que el valor la fuerza hidrodinámica cuando la mancuerna está completamente extendida es la mitad de la que correspondería a una predicción con un coeficiente de fricción isotrópico dado por la Ec. 4.6. Debido a la complejidad en la manipulación matemática de las ecuaciones 4.9 y 4.10, Phan-Thien y colaboradores (24) han propuesto las siguientes ecuaciones alternativas que permiten un tratamiento menos complejo:

$$\zeta(r') = \zeta_0 Q, \quad Q = \frac{r'}{\sqrt{N} a} \quad 4.12$$

y

$$\sigma(r') = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{a \sqrt{N}}{r'} \right] = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{r_0}{r'} \right] \quad 4.13$$

Si bien no tienen un comportamiento apegado al de las Ecs. 4.9 y 4.10, sí cumplen con las condiciones límite propuestas por las ecuaciones originales, permitiendo describir de esta manera todo el espectro de la fuerza hidrodinámica desde que la mancuerna se encuentra en equilibrio hasta la condición completamente extendida.

Este modelo, aunque más sofisticado que los anteriormente explicados, aun no describe los aspectos finos de la interacción entre la mancuerna y el disolvente, antes mencionados, y en particular no considera un aspecto importante como lo es la rotación de la mancuerna a medida que se desarrolla el filamento.

#### 4.7 FUERZA DE FRICCIÓN HIDRODINÁMICA CON UN COEFICIENTE DE FRICCIÓN DEPENDIENTE DE LA CONFIGURACIÓN, ANISOTRÓPICO Y CON INEFICIENCIA DE ROTACIÓN DE LA MANCUERNA DURANTE EL DESARROLLO DEL FLUJO

El comportamiento adicional de rotación que sufre la mancuerna desde su condición de equilibrio hasta una conformación completamente extendida, que no ha sido descrito por las diferentes expresiones de los coeficientes de fricción hasta ahora planteados, puede lograrse al considerar una ineficiencia de rotación en las ecuaciones de movimiento que describen con precisión el mecanismo de crecimiento del filamento.

El tensor gradiente de velocidad para cualquier tipo de flujo puede expresarse como:

$$\nabla \underline{v} = \frac{1}{2} [\nabla \underline{v} + (\nabla \underline{v})^T] + \frac{1}{2} [\nabla \underline{v} - (\nabla \underline{v})^T] \quad 4.14$$

Aunque algunos autores (1), lo expresan de la siguiente manera

$$\nabla \underline{v} = [\nabla \underline{v} + (\nabla \underline{v})^T] + [\nabla \underline{v} - (\nabla \underline{v})^T] \quad 4.14'$$

Conceptualmente no hay problema en cuanto esta discrepancia, sin embargo debe tenerse en cuenta, al momento de la manipulación de las ecuaciones, ya que la Ec.4.14', genera valores del tensor gradiente de velocidades dos veces más altos que la Ec.4.14.

En cualquiera de las dos ecuaciones anteriores, el primer término del lado derecho, representa al tensor rapidez de deformación y el segundo, al tensor vorticidad, que en notación de índices puede escribirse como:

$$L'_{ij} = D'_{ij} + W'_{ij} \quad 4.15$$

Mientras que el tensor  $D'_{ij}$  describe el grado de deformación que sufre el fluido al ser expuesto a un determinado tipo de flujo, en este caso extensional, el tensor  $W'_{ij}$  evalúa la rotación de la corriente de flujo, que para el caso particular de un flujo extensional le corresponde un valor de cero.

Cabe pensar que al inicio de la deformación, la molécula en su estado de conformación inicial de forma esférica, gira con mayor facilidad y a medida que la mancuerna se va extendiendo por acción de la corriente de flujo, esta sufrirá retraso respecto a la velocidad de aquella, ocasionando una disminución del valor del tensor gradiente de velocidades. Esta

condición puede expresarse considerando una ineficiencia de deformación o de rotación en un tensor gradiente de velocidades modificado dado por la siguiente relación:

$$\mathcal{L}'_{ij} = L'_{ij} - \varepsilon(r') D'_{ij} \quad 4.16$$

Para el caso particular de un flujo extensional uniaxial

$$\mathcal{L}'_{ij} = (1 - \varepsilon) L'_{ij} \quad 4.17$$

Donde:

$\mathcal{L}'_{ij}$  = Tensor gradiente de velocidades modificado por efectos de rotación de la mancuerna

$\varepsilon(r')$  = Una función escalar de  $r'$  dada por:

$$\varepsilon(r') = \frac{\varepsilon_o r_o'^2}{r'^2 + 3r_o'^2} \quad 4.18$$

Siendo:

$\varepsilon_o$ , una constante de orden 1 y  $r_o'^2 = Na^2$ .

El valor de  $\varepsilon_o$  está determinado por evidencias experimentales, en la literatura (17) se reportan valores de  $1 < \varepsilon_o < 3$  para flujos cortantes, en este trabajo se ocupará un valor de  $\varepsilon_o = 1$ .

El efecto de la ineficiencia de deformación podrá reflejarse directamente en la Ec. 4.17; cuando la mancuerna es tensionada por la corriente de flujo, el valor de  $r'$  se verá incrementado por lo que la ecuación 4.18 se hará mas pequeña, de esta manera el término de ineficiencia de rotación dada por el segundo término de la derecha de la ecuación 4.17 también lo hará, de tal manera que en el inicio de la extensión cuando  $r'$  es pequeña, el tensor gradiente de velocidades modificado se ve fuertemente afectado por el efecto de la ineficiencia de rotación, el cual se va perdiendo a medida que la molécula se desdobla, tal que cuando la mancuerna está completamente extendida la ineficiencia de rotación vale cero y el tensor gradiente modificado dado por la Ec.4.17 será igual al tensor gradiente de velocidades sin efecto de la ineficiencia de rotación.

Finalmente la fuerza hidrodinámica que considera un tensor coeficiente de fricción dependiente de la configuración, anisotrópico y con ineficiencia de rotación de la mancuerna, podrá escribirse como:

$$\underline{F}_k = \mathcal{J}^*(r') \left[ \underline{\underline{\mathcal{L}}}' \cdot \underline{\underline{r}}' - \underline{\underline{\dot{r}}}' \right] - \mathcal{J}^*(r') \left[ \sigma(r') \underline{\underline{P}} \underline{\underline{P}} \right] \left[ \underline{\underline{\mathcal{L}}}' \cdot \underline{\underline{r}}' - \underline{\underline{\dot{r}}}' \right] \quad 4.19$$

o bien

$$\underline{F}_k = \mathcal{J}^*(r') \left[ \underline{\underline{I}} - \sigma(r') \underline{\underline{P}} \underline{\underline{P}} \right] \left[ \underline{\underline{\mathcal{L}}}' \cdot \underline{\underline{r}}' - \underline{\underline{\dot{r}}}' \right] \quad 4.20$$

La ecuación anterior resulta ser la expresión que captura con mayor precisión y lujo de detalle la serie de interacciones hidrodinámicas entre la mancuerna y el solvente, desde una configuración en equilibrio hasta una completamente extendida.

#### 4.7 FUERZA DEL CONECTOR

En adición a la interacción hidrodinámica entre las mancuerna y el disolvente descrita en el punto anterior, es necesario ahora considerar, dada su naturaleza elástica, la resistencia que presenta la mancuerna a ser extendida por la acción del flujo del disolvente.

Desde el punto de vista del modelo de la mancuerna, el efecto elástico se puede considerar en las características que define el comportamiento del resorte que une las dos esferas; en forma general la fuerza con la que la mancuerna se opone a ser deformada se puede expresar como :

$$\underline{F}_s = K(r') \underline{r}' \quad 4.21$$

Donde:

$K(r')$  = Conector que define la característica del resorte

$\underline{r}'$  = Vector de configuración

Actualmente existen diferentes expresiones del conector (3), que van desde las más sencillas como bien puede ser la constante de Hooke que describe el comportamiento elástico ideal de un resorte con extensiones finitas, hasta expresiones que predicen comportamientos más complejos que implican un tratamiento matemático más elaborado. Sin embargo la expresión propuesta por Warner (15,2,6,9) es muy empleada en la literatura debido a su tratamiento matemático sencillo y su gran apego al comportamiento de los otros modelos.

$$K(r') = \frac{H}{1 - \left(\frac{r'}{L}\right)^2} = \frac{3kT}{Na^2} \left[ \frac{1}{1 - \left(\frac{r'}{Na}\right)^2} \right] \quad 4.22$$

Donde:

$H = \frac{3kT}{Na^2}$  = Constante de Hooke

De ella puede observarse, en relación a la expresión de Hooke, que esta ecuación predice un comportamiento no lineal a medida que crece el vector de configuración  $r'$ .

#### 4.9 FUERZA BROWNIANA

Las disoluciones diluidas exhiben un movimiento continuo y al azar; esta actividad cinética de las partículas en suspensión se conoce como movimiento browniano, y es debido al choque de las partículas dispersas con las moléculas del disolvente.

Centrando la atención en la serie de mancuernas que se encuentran contenidas en el disolvente y dentro del campo de flujo que se estudia en este trabajo, la presencia de este fenómeno lleva a establecer dos consideraciones importantes. Por una parte, las fuerzas brownianas deben ejercer una acción contraria a la manifestación de las fuerzas hidrodinámicas; es decir, el papel de este tipo de fuerzas consiste en desorientar o desestabilizar a las serie de mancuernas que presentan un movimiento afin a como lo hace la corriente de flujo, y por el otro, la gran cantidad de posibles configuraciones que pueden adoptar las mancuernas, por la sola presencia de éste fenómeno. Esta condición lleva necesariamente a realizar estudios de tipo estadístico a fin de poder cuantificar su efecto,

Si se promedian todos los movimientos aleatorios de una sola mancuerna, pueden entonces ser descritos a partir de una función de distribución dada por  $\psi(r', t)$ , la cual, en su forma más general, indicará (24) la probabilidad de que una mancuerna sea localizada en una posición específica con velocidad y tiempo conocidos.

La fuerza browniana puede estimarse a partir de la siguiente relación (2, 6, 26):

$$\underline{F}_B = -kT \nabla \ln \Psi(r', t) \quad 4.23$$

Donde:

$k$  = Constante de Boltzmann

$T$  = Temperatura absoluta

$\Psi(r', t)$  = Función de distribución de probabilidad

#### 4.10 ECUACIÓN DE LANGEVIN

La ecuación que a continuación se deduce tiene por objeto hacer un balance de cada una de las fuerzas explicadas en los puntos anteriores y que se presentan de manera individual en las dos esferas que componen a la mancuerna en estudio, a fin de obtener la llamada ecuación de difusión que permitirá hacer la descripción del comportamiento del vector de configuración dentro del campo de flujo estudiado.

Asignando un subíndice 1 a la primera esfera y 2 a la segunda esfera, el balance de fuerzas bajo condiciones estacionarias estará dado por

$$\underline{F}_{T1} + \underline{F}_{H1} + \underline{F}_{S1} + \underline{F}_{B1} - \underline{F}_{T2} - \underline{F}_{H2} - \underline{F}_{S2} - \underline{F}_{B2} = 0 \quad 4.24$$

y teniendo en cuenta que la fuerza del conector  $F_s = F_{s1} = -F_{s2}$ , la Ec. 4.24 podrá escribirse como

$$\underline{F}_{11} - \underline{F}_{12} + \underline{F}_{H1} - \underline{F}_{H2} + \underline{F}_{B1} - \underline{F}_{B2} + 2\underline{F}_s = \underline{0} \quad 4.25$$

Sustituyendo las Ecs. 4.1, 4.20 y 4.21 en la 4.25, se tiene

$$\begin{aligned} \left[ m(\ddot{r}_1 - \ddot{r}_2) \right] + f'(r') \left[ \underline{I} - \sigma(r') \underline{P}\underline{P} \right] \left[ \underline{\mathcal{L}}^s \cdot (r_1 - r_2) - (\dot{r}_1 - \dot{r}_2) \right] + \left[ -kT \frac{\partial(\ln \Psi)}{\partial r_1} + kT \frac{\partial(\ln \Psi)}{\partial r_2} \right] \\ + 2K(r') \underline{r}' = \underline{0} \end{aligned} \quad 4.26$$

Según la Fig. 4.1-1, el vector de posición está dado por  $r = r_2 - r_1$ , por lo que la ecuación 4.26 podrá escribirse como:

$$-m \ddot{\underline{r}}' + f'(r') \left[ \underline{I} - \sigma(r') \underline{P}\underline{P} \right] \left[ \dot{\underline{r}}' - \underline{\mathcal{L}}^s \cdot \underline{r}' \right] + \left[ kT \frac{\partial(\ln \Psi)}{\partial r} \right] + 2K(r') \underline{r}' = \underline{0} \quad 4.27$$

o también:

$$m \ddot{\underline{r}}' + f'(r') \left[ \underline{I} - \sigma(r') \underline{P}\underline{P} \right] \left[ \underline{\mathcal{L}}^s \cdot \underline{r}' - \dot{\underline{r}}' \right] - 2kT \nabla \ln \Psi - 2K(r') \underline{r}' = \underline{0} \quad 4.28$$

La Ec. 4.28 se conoce como la ecuación de Langevin y representa el balance de fuerzas relativo entre una esfera y la otra que componen a la mancuerna cuando éstas interactúan con el disolvente. Es importante notar en ésta ecuación que si la mancuerna viaja a una velocidad igual y en dirección afín a como hace el disolvente, es decir:

$$\dot{\underline{r}}' = \underline{\mathcal{L}}^s \cdot \underline{r}' \quad 4.29$$

la velocidad microscópica de deformación de la molécula iguala a la velocidad de desplazamiento macroscópica del disolvente, entonces la molécula no manifestará la presencia de la fuerza hidrodinámica y podrá considerarse que no existirá deformación por parte de ésta.

La Ec. 4.28 combina fuerzas del mundo macroscópico (fuerza hidrodinámica) con fuerzas de tipo microscópico (Fuerza Browniana); debido a la naturaleza aleatoria del movimiento Browniano, de aquí que ésta ecuación no puede resolverse en el sentido determinístico convencional (26); para esto es necesario considerar un conjunto de mancuernas y explorar la probabilidad  $\Psi(r', t)$  de encontrar al vector  $r'$  en una posición determinada a un tiempo dado.

Esta función de distribución puede obtenerse fácilmente observando que la velocidad a la cual se desplazan cada una de las esferas que componen a la mancuernas fluctúa mucho más rápidamente que sus respectivas posiciones; esto significa que una mancuerna mostrará completamente su distribución de velocidades en un tiempo más corto que el tiempo requerido para que la mancuerna manifieste su distribución de configuraciones. El tiempo  $t_v$  que se requiere para que la mancuerna muestre su distribución de velocidades puede estimarse a partir de la relación entre la velocidad  $r'$  y la aceleración  $\ddot{r}'$  que presenta la molécula al ser deformada, este tiempo puede alcanzar valores tan pequeños como  $10^{-12}$  segundos o menores, o bien puede ser estimado a partir de la siguiente relación:

$$t_v = \frac{m}{6\pi\eta_s \sqrt{Na}} \quad 4.30$$

El tiempo requerido para que la molécula muestre su distribución de configuraciones es de 10 órdenes de magnitud más lento. Por lo que la Ec. 4.28 podrá resolverse a escalas de tiempos cortos y largos; en el primer caso, corresponden a tiempos de distribución de velocidades cerca del equilibrio, en estas condiciones las fuerzas dominantes son la fuerza inercial, la fuerza hidrodinámica y las fuerzas brownianas, mientras que la fuerza del conector y la correspondiente a la del disolvente son despreciables.

$$m \ddot{r}' + \zeta(r') (\underline{I} - \alpha(r') \underline{P}\underline{P})(\dot{r}') = 2kT \nabla \ln(\Psi) \quad 4.31$$

Donde:

$\ddot{r}'$  = aceleración de la mancuerna en el equilibrio.

En un intervalo de tiempo comparable al del tiempo  $t_v$  cada una de las esferas establece una distribución de velocidades en estado estacionario  $\Xi(r')$ , y si éstas están a su vez en equilibrio térmico con los alrededores, la distribución de velocidades estará dada por (26):

$$\Xi(\dot{r}') = \frac{m}{2\pi kT^{\frac{3}{2}}} \exp \left[ -\frac{m(\dot{r}')^2}{2kT} \right] \quad 4.32$$

Para periodos largos comparados a  $t_v$ , pero cortos comparados con el tiempo requerido para haber cambios significativos en el vector de configuración  $\underline{r}$ , la ecuación 4.28 puede escribirse como:

$$j^*(\underline{r}') \left( \underline{I} - \sigma(\underline{r}') \underline{PP} \right) \left[ \underline{\mathcal{L}} \cdot \underline{r}' - \left( \frac{j}{\Psi} \right) \right] - 2kT \nabla \ln \Psi - 2K(\underline{r}') \underline{r}' = 0 \quad 4.33$$

Donde el término inercial es despreciable cuando es promediado a escala de tiempo largo comparado a  $t_v$ , y la velocidad relativa promedio entre las mancuernas evaluada por encima del tiempo  $t_v$ , estará dada por  $\dot{r}' = \frac{j}{\Psi(r', t')}$ , donde  $j$ , se le conoce como el flux de probabilidad y representa la probabilidad por unidad de área por unidad de tiempo, de que el vector de configuración  $\underline{r}'$  cruce un elemento diferencial de área

Es importante observar la analogía que los términos  $\Psi(r', t')$  y  $j$ , tienen con la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t'} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = 0 \quad 4.34$$

o también

$$\frac{\partial \rho}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial r} (\rho v_r) = 0 \quad 4.35$$

mientras que  $j$  es análogo al vector velocidad de flujo  $\rho \underline{v}$ , en el espacio real, la densidad es análoga a la función de probabilidad  $\Psi(r', t')$  y  $\dot{r}'$  a la velocidad  $\underline{v}$ , es decir:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t'} + \nabla \cdot (\dot{r}' \Psi) = 0 \quad 4.36$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial r'} \cdot j = 0 \quad 4.37$$

que se conoce como ecuación de continuidad de la densidad de probabilidad  $\Psi(r', t')$

#### 4.11 ECUACION DE FOKKER-PLANK

La ecuación de Fokker-Plank acopla a la ecuación de continuidad de la densidad de probabilidad dada por las ecuaciones 4.36 el modelo de la mancuerna en escalas de tiempo largos, bajo la consideración de que la fuerza inercial es despreciable, dada la magnitud tan

pequeña de las esferas que componen la mancuerna, en estas condiciones la ecuación 4.29 se reduce a:

$$f(r')(\underline{I} - \sigma(r')\underline{P}\underline{P}) \left[ \underline{L}^s \cdot \underline{r}' - \dot{r}' \right] - 2kT \nabla \ln \Psi - 2K(r')\underline{r}' = 0 \quad 4.38$$

Resolviendo para  $\zeta(r')(\underline{I} - \sigma(r')\underline{P}\underline{P})\dot{r}'$  la ecuación 4.38 y multiplicando por  $[\zeta(r')(I - \sigma(r')PP)]^{-1}$ , se obtiene

$$\dot{r}' = \underline{L}^s \cdot \underline{r}' - \frac{2kT}{f(r')} (\underline{I} - \sigma(r')\underline{P}\underline{P})^{-1} \nabla \ln \Psi - \frac{2}{f(r')} (\underline{I} - \sigma(r')\underline{P}\underline{P})^{-1} K(r')\underline{r}' \quad 4.39$$

Multiplicando por la función de distribución  $\Psi$  y aplicando el operador  $\nabla \cdot$

$$\nabla \cdot (\dot{r}'\Psi) = \nabla \cdot (\underline{L}^s \cdot \underline{r}'\Psi) - \nabla \cdot \left[ \frac{2kT}{f(r')} (\underline{I} - \sigma(r')\underline{P}\underline{P})^{-1} \nabla \Psi \right] - \nabla \cdot \left[ \frac{2K(r')}{f(r')} (\underline{I} - \sigma(r')\underline{P}\underline{P})^{-1} \underline{r}'\Psi \right] \quad 4.40$$

Sustituyendo la ecuación 4.40 en la ecuación 4.34

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t'} = -\nabla \cdot (\underline{L}^s \cdot \underline{r}'\Psi) + \nabla \cdot \left[ \frac{2kT}{f(r')} (\underline{I} - \sigma(r')\underline{P}\underline{P})^{-1} \nabla \Psi \right] + \nabla \cdot \left[ \frac{2K(r')}{f(r')} (\underline{I} - \sigma(r')\underline{P}\underline{P})^{-1} \underline{r}'\Psi \right] \quad 4.41$$

La ecuación 4.41 puede arreglarse sustituyendo las siguientes identidades<sup>1</sup>:

$$\left[ \underline{I} + \frac{\sigma(r')}{1 - \sigma(r')} \underline{P}\underline{P} \right] \cdot \underline{r}' = \frac{\underline{r}'}{1 - \sigma(r')} \quad 4.42$$

$$\left[ \underline{I} - \sigma(r')\underline{P}\underline{P} \right]^{-1} = \underline{I} + \frac{\sigma(r')}{1 - \sigma(r')} \underline{P}\underline{P} \quad 4.43$$

Para dar finalmente :

<sup>1</sup> En el artículo de N.Phan-Thien (24) se proponen estas identidades y en la referencia (6) se encuentran deducidas en detalle .

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial r'} \left\{ \frac{2kT}{f(r')} \left[ \frac{1}{2} + \frac{\sigma(r')}{1 - \sigma(r')} \frac{PP}{r'} \right] \frac{\partial \Psi}{\partial r'} + \left[ \frac{2K(r')}{f(r') [1 - \sigma(r')] } r' - \frac{\underline{\underline{L}}}{r'} \right] \Psi \right\} \quad 4.44$$

La ecuación 4.44 se conoce como ecuación de Fokker-Plank (24) y representa la ecuación de continuidad de la función densidad de probabilidad para el caso específico de una mancuerna que está siendo deformada y en la cual se ha considerado un tensor coeficiente de fricción dependiente de la conformación con anisotropía e ineficiencia en la rotación de la mancuerna. La ecuación 4.43 puede adimensionarse utilizando el grupo de variables de la Tabla 4.11-1, Quedando finalmente como:

$$\frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{3NQ} \left( \frac{1}{2} + \frac{\sigma(r)}{1 - \sigma(r)} \frac{PP}{r} \right) \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial r} + \left( \frac{Hr}{(1 - \sigma(r)Q)} - \frac{\underline{\underline{L}}}{r} \right) \Psi(r,t) \right] \quad 4.45$$

Tabla 4.11-1

NOMBRE	VARIABLE ADIMENSIONAL
Longitud de la mancuerna	$r = \frac{r'}{Na}$
Tiempo característico de de una mancuerna rígida o una elástica completamente extendida	$\theta = \frac{\zeta_o (Na)^2}{6NkT}$
Tiempo de observación	$t = \frac{t'}{\theta}$
Tensor gradiente de velocidades	$L = \theta L'$
Tensor gradiente de velocidades con ineficiencia de rotación	$\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{L}} - \varepsilon(r) D$
Conector de Warner	$H = \frac{1}{(1 - r^2)}$
Parámetro de anisotropía	$Q = \sqrt{N} r$
	$\sigma(r) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{N} r} \right)$
	$\varepsilon(r) = \frac{\varepsilon_o}{(Nr^2 + 3)}$
Vector de Posición	$P = \frac{r}{r}$

La ecuación que describe todos los cambios configuracionales que sufre la mancuerna con el tiempo, puede generarse multiplicando la Ec. 4.45 por  $\underline{rr}$  y promediando la ecuación resultante en el espacio  $\underline{r}$ ; donde finalmente se llega a:

$$\frac{d\langle \underline{rr} \rangle}{dt} - \langle \underline{\underline{L}} \cdot \underline{rr} \rangle - \langle \underline{rr} \cdot \underline{\underline{L}}^T \rangle + \left\langle \frac{4\underline{rr}}{(1+r\sqrt{N})(1-r^2)} \right\rangle = \frac{2}{3N^{\frac{3}{2}}} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \underline{I} + \frac{2}{N^{\frac{3}{2}}} \left\langle \frac{(r\sqrt{N}-1)\underline{rr}}{r^3(1+r\sqrt{N})} \right\rangle - \left\langle \frac{4\underline{rr}}{3\sqrt{N}r(1+r\sqrt{N})^2} \right\rangle \quad 4.46$$

Esta ecuación ya forma adimensional, describe la evolución del tensor de configuración  $\underline{rr}$ , y desempeña la misma función la Ec.3.6, sólo que ésta última se encuentra escrita en forma dimensional.

Definiendo los siguientes términos adimensionales

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{2}{3N^{\frac{3}{2}}} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle, & F_2 &= \left\langle \frac{4}{(1+r\sqrt{N})(1-r^2)} \right\rangle, \\ F_3 &= \frac{2}{N^{\frac{3}{2}}} \left\langle \frac{r\sqrt{N}-1}{r^3(1+r\sqrt{N})} \right\rangle, & F_4 &= \left\langle \frac{4}{3\sqrt{N}r(1+r\sqrt{N})^2} \right\rangle \end{aligned} \quad 4.47$$

La Ec. 4.46 podrá escribirse como:

$$\frac{\partial \underline{rr}}{\partial t} - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{rr} - \underline{rr} \cdot \underline{\underline{L}}^T = F_1 \underline{I} - F_2 \underline{rr} + F_3 \underline{rr} - F_4 \underline{rr} \quad 4.48$$

Reagrupando términos  $F_2, F_3, F_4$

$$\frac{\partial \underline{rr}}{\partial t} - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{rr} - \underline{rr} \cdot \underline{\underline{L}}^T = F_1 \underline{I} + F_5 \underline{rr} \quad 4.49$$

Siendo

$$F_5 = -F_2 + F_3 - F_4$$

Considerando el parámetro de anisotropía  $Q = \sqrt{N}r$ , ya definido en la Tabla 4.11-1, se puede especificar una nueva variable  $X$  dada por:

$$\chi = -F_5 Q = -(F_2 + F_3 - F_4)Q = \left[ \frac{4Q}{(1+Q)(1-r^2)} \right] - \left[ \frac{2(Q-1)}{Q^2(1+Q)} \right] + \left[ \frac{4}{3(1+Q)^2} \right] \quad 4.50$$

ó bien

$$-\frac{\chi}{Q} = - \left[ \frac{4}{(1+Q)(1-r^2)} \right] + \left[ \frac{2(Q-1)}{Q^3(1+Q)} \right] - \left[ \frac{4}{3Q(1+Q)^2} \right] \quad 4.51$$

Por lo que la Ec.4.49 podrá escribirse como

$$\frac{\partial r r}{\partial t} - \underline{\underline{L}} \cdot r r - r r \cdot \underline{\underline{L}}^T + \frac{\chi}{Q} r r = \frac{2}{3 N Q} \underline{\underline{I}} \quad 4.52$$

La Ec. 4.52 representa el caso general de un modelo de la mancuerna, cuando la interacción de ésta con el disolvente se presenta anisotropía e ineficiencia de rotación, desde luego esta expresión puede reducirse al caso isotrópico dado por la Ec.3.6 que maneja Petrie en su modelo, modificando la expresión  $\chi/Q$  dada por la Ec. 4.51, y desde luego el tensor gradiente de velocidades modificado  $\underline{\underline{L}}$ , dado por la Ec.4.16.

Para que se presente isotropía durante la interacción mancuerna-disolvente se requiere que se presenten dos condiciones, la primera de ellas, es la manifestación de un coeficiente de fricción constante a lo largo de la formación del filamento, y la segunda, que no se presente giro por parte de la mancuerna durante su periodo de extensión; es decir, la expresión de del coeficiente de fricción anisotrópico dado por la Ec.4.12 debe tomar un valor de  $Q = 1$ , mientras que  $\varepsilon(r')$  en la Ec. 4.16,  $\varepsilon(r')$  debe valer cero, de tal manera que bajo condiciones isotrópicas, la Ec. 4.52 se debe reducir a la siguiente expresión :

$$\left[ \frac{\partial r r}{\partial t} - \underline{\underline{L}} \cdot r r - r r \cdot \underline{\underline{L}}^T \right] + \frac{2}{1-r^2} r r = \frac{2}{3 N} \underline{\underline{I}} \quad 4.53$$

o en notación de índices

$$\left[ \frac{\partial r_i r_j}{\partial t} - L_{ik} r_k r_j - r_i r_k L_{kj} \right] + \left[ \frac{2}{1-r^2} \right] r_i r_j = \frac{2}{3 N} \delta_{ij} \quad 4.54$$

La Ec.4.54 aunque de similares características a la empleada por Petrie (Ec. 3.6) , presenta aún ciertos inconvenientes que deben ser considerados antes de proceder a una comparación directa con la Ec. 3.6, las cuales serán analizadas en el siguiente capítulo.

## CAPÍTULO 5

### MODELO PROPUESTO

#### 5.0 INTRODUCCIÓN

El problema de considerar una hidrodinámica de interacción mancuerna-disolvente en la que se tome en cuenta un coeficiente de fricción dependiente de la configuración no es reciente; Phan-Thien y colaboradores (24) han desarrollado un modelo completo que considera este efecto junto al fenómeno de ineficiencia de rotación de la mancuerna ya mencionado en la sección 4.7, sin embargo en la descripción física del comportamiento de la mancuerna que se hace, no se ha considerado el acoplamiento a un balance de momentum de un flujo en particular y, desde luego su repercusión en el comportamiento de la viscosidad.

El desarrollo de este capítulo tiene como principal objetivo obtener un modelo de la mancuerna de características anisotrópicas, acoplado a un balance de momentum, que permita hacer una comparación directa con los resultados reportados por Petrie (9); para esto, serán comparados término a término el modelo dado por la Ec.3.6 en forma adimensional con el modelo anisotrópico dado por la Ec.4.46, reducido a su forma isotrópica, todo esto con la finalidad de identificar y corregir probables diferencias a fin de homologar los dos modelos, y de esta manera adquirir los criterios necesarios que permitan corregir el modelo completo propuesto por Phan-Thien.

Por otro lado, el estudio de disoluciones diluidas de polimeros expuestas a cualquier tipo de flujo extensional, como se mencionó en el Capítulo 2, presenta una serie de inconvenientes para su estudio, inherentes a su naturaleza física y reológica, dos de ellos son de primordial importancia, su naturaleza viscoelástica y su alta movilidad. No resulta fácil colocar una disolución de éste tipo en las cercanías de un orificio y ejercer sobre ella una fuerza inductora que genere un filamento y mas aún, que se sepa con certeza su condición de deformación en ese punto. Existen diversos estudios experimentales (13) tendientes a demostrar que esta condición de deformación inicial repercute directamente sobre el comportamiento reológico de la disolución, y desde luego, el punto de vista teórico del modelo propuesto por Petrie (9,10) tienen mucho que decir. De aquí se deriva la importancia que tiene el modelo que a continuación se deduce, ya que el tendrá la oportunidad de hacer una descripción del desenvolvimiento de la mancuerna mucho mas fina a como lo hace Petrie.

## 5.1 ECUACIONES DE EVOLUCIÓN DEL TENSOR DE CONFIGURACIÓN

### 5.1-1 CONDICIONES ISOTRÓPICAS

Antes de iniciar el análisis teórico que llevará finalmente a la obtención del modelo propuesto, resulta conveniente mencionar con fines comparativos, las diferencias y similitudes que existen entre el modelo de la mancuerna usado por Petrie, dado por la Ec. 3.6

$$\lambda \left[ \frac{\partial A_{ij}}{\partial t} + v_k \frac{\partial A_{ij}}{\partial x_k} - A_{ik} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} - \frac{\partial v_j}{\partial x_k} A_{ki} \right] + \left[ \frac{1}{1 - \frac{r_k r_k}{L^2}} \right] A_{ij} = \frac{L^2}{(b+2)} \delta_{ij} \quad 3.6$$

I
II
III

y el modelo anisotrópico con ineficiencia de rotación dado por la Ec.4.46.

Para hacer mas notoria las diferencias, será necesario hacer primero una comparación término a término entre ambos modelos de la mancuerna en forma dimensional bajo condiciones isotrópicas.

Para esto es necesario expresar en forma dimensional, la Ec. 4.54, empleando la lista de variables adimensionales dadas en la Tabla 4.11-1, quedando como:

$$\theta \left[ \frac{\partial r_i r_j}{\partial t'} - L_{ik} r'_k r'_j - r'_i r'_k L'_{kj} \right] + \left[ \frac{2}{1-r^2} \right] r'_i r'_j = \frac{2(Na)^2}{3N} \delta_{ij} \quad 5.1$$

I
II
III

De la comparación directa de las dos ecuaciones, se observa que ambas contienen tres términos, los cuales serán descritos a continuación:

Centrando la atención en la Ec. 3.6, el término identificado con I, corresponde a la derivada convectiva superior, encargada de describir los cambios que sufre el tensor de configuración respecto al tiempo y a la posición en la dirección de la corriente de flujo, junto a los efectos sobre el mismo tensor, que tiene la rotación que presenta la mancuerna a medida que se desarrolla el flujo. Según el modelo original propuesto por Phan –Thien y colaboradores (24) y seguido hasta aquí en la Ec. 5.1, se observa que en su correspondiente término I, la derivada convectiva superior, únicamente considera cambios temporales y no así los cambios configuracionales en la dirección de la velocidad del flujo, equivalente al termino  $v_k \frac{\partial A_{ij}}{\partial x_k}$  en la

Ec.3.6; este término, resulta de particular importancia, ya que en el, se debe acoplar el balance de momentum, específico del flujo en estudio, por lo que para nuestro propósito, será necesario adicionarlo directamente a la Ec 5.1, para completar la derivada convectiva superior a como se considera en la Ec. 3.6.





$$\alpha \left[ \frac{1}{\alpha} \frac{\partial r_i r_j}{\partial t} + u_k \frac{\partial r_i r_j}{\partial x_k} - r_k r_j \frac{\partial u_j}{\partial x_k} - r_k r_j \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right] + \left[ \frac{1}{1-r^2} \right] r_i r_j = \frac{1}{3N} \delta_{ij} \quad 5.9$$

Que corresponde a la expresión adimensional del modelo de Phan-Thien(24). resuelta bajo condiciones isotrópicas.

### 5.1-2 CONDICIONES ANISOTRÓPICAS

El análisis hasta ahora presentado da pie a la manera en que se debe modificar la ecuación general del modelo de la mancuerna bajo condiciones anisotrópicas propuesta por Phan-Thien, dada por la Ec 4.52, la cual ahora con el término convectivo adicionado, se puede escribir en notación de índices como:

$$\frac{\partial r_i r_j}{\partial t} + u_k^o \frac{\partial r_i r_j}{\partial x_k} - \mathcal{L}_{ik}^o r_k r_j - r_i r_k \mathcal{L}_{kj}^o = \left[ \frac{2}{3N Q} \right] \delta_{ij} - \frac{\chi}{Q} r_i r_j \quad 5.10$$

Donde se le ha adicionado el superíndice (o), para indicar que en la expresión del tensor gradientes de velocidad modificado  $\mathcal{L}_{ik}$  o  $\mathcal{L}_{kj}$  se ha seguido a la Ec.4.14'.

La Ec.5.10 es adimensional, y puede regresarse a su condición dimensional empleando los parámetros de la Tabla 4.11-1, quedando como

$$\theta \left[ \frac{\partial r_i' r_j'}{\partial t'} + u_k^o \frac{\partial r_i' r_j'}{\partial x_k'} - (1-\varepsilon) \mathcal{L}_{ik}^o r_k' r_j' - r_i' r_k' (1-\varepsilon) \mathcal{L}_{kj}^o \right] + \frac{4}{(1+\sqrt{N}r)(1-r^2)} r_i' r_j' = \frac{2(Na)^2}{3N\sqrt{N}r} \delta_{ij} \\ + \frac{2(\sqrt{N}r-1)(Na)^2}{Nr^2\sqrt{N}r(1+\sqrt{N}r)} r_i' r_j' - \frac{4(Na)^2}{3r\sqrt{N}(1+\sqrt{N}r)^2} \quad 5.11$$

donde se ha expresado al tensor gradiente de velocidades modificado  $\mathcal{L}_{ik}$  y  $\mathcal{L}_{kj}$  en términos de la función escalar  $\varepsilon$ , de acuerdo a la Ec.4.17.

Dividiendo entre 2 toda la ecuación 5.11

$$\theta \left[ \frac{\partial r_i' r_j'}{\partial t'} + u_k^o \frac{\partial r_i' r_j'}{\partial x_k'} - (1-\varepsilon) \mathcal{L}_{ik}^o r_k' r_j' - r_i' r_k' (1-\varepsilon) \mathcal{L}_{kj}^o \right] + \frac{2}{(1+\sqrt{N}r)(1-r^2)} r_i' r_j' = \frac{(Na)^2}{3N\sqrt{N}r} \delta_{ij} \\ + \frac{(\sqrt{N}r-1)(Na)^2}{Nr^2\sqrt{N}r(1+\sqrt{N}r)} r_i' r_j' - \frac{2(Na)^2}{3r\sqrt{N}(1+\sqrt{N}r)^2} \quad 5.12$$

La cual puede ser adimensionada empleando el grupo de variables de la Tabla 5.1-1

$$\alpha \left[ \frac{1}{\alpha} \frac{\partial r_i r_j}{\partial t} + u_k \frac{\partial r_i r_j}{\partial x_k} - r_k r_j (1 - \varepsilon) \frac{\partial u_j}{\partial x_k} - r_i r_k (1 - \varepsilon) \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right] + \frac{2}{(1 + \sqrt{Nr})(1 - r^2)} r_i r_j = \frac{1}{3N\sqrt{Nr}} \delta_{ij}$$

$$+ \frac{(\sqrt{Nr} - 1)}{Nr^2 \sqrt{Nr}(1 + \sqrt{Nr})} r_i r_j - \frac{2}{3r\sqrt{N}(1 + \sqrt{Nr})^2} \quad 5.13$$

La Ec. 5.13, representa al modelo de la mancuerna bajo condiciones anisotrópicas con ineficiencia de rotación. De aquí, que la solución del caso isotrópico dado por la Ec.5.9 o inclusive el modelo empleado por Petrie dado por la Ec.3.6, representan un caso particular de este modelo general.

La ecuación anterior puede escribirse en términos del parámetro de anisotropía  $Q = r\sqrt{N}$ , quedando como :

$$\alpha \left[ \frac{1}{\alpha} \frac{\partial r_i r_j}{\partial t} + u_k \frac{\partial r_i r_j}{\partial x_k} - r_k r_j (1 - \varepsilon) \frac{\partial u_j}{\partial x_k} - r_i r_k (1 - \varepsilon) \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right] + \frac{2}{(1 + Q)(1 - r^2)} r_i r_j = \frac{1}{3NQ} \delta_{ij}$$

$$+ \frac{(Q - 1)}{Q^3(1 + Q)} r_i r_j - \frac{2}{3Q(1 + Q)^2} \quad 5.14$$

Y si se define a

$$\frac{\Psi}{Q} = \frac{2}{(1 + Q)(1 - r^2)} - \frac{(Q - 1)}{Q^3(1 + Q)} + \frac{2}{3Q(1 + Q)^2} \quad 5.15$$

La Ec.5.13 podrá escribirse como :

$$\alpha \left[ \frac{1}{\alpha} \frac{\partial r_i r_j}{\partial t} + u_k \frac{\partial r_i r_j}{\partial x_k} - r_k r_j (1 - \varepsilon) \frac{\partial u_j}{\partial x_k} - r_i r_k (1 - \varepsilon) \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right] = \frac{1}{3NQ} \delta_{ij} - \frac{\Psi}{Q} r_i r_j \quad 5.16$$

Esta forma de la Ec.5.14, permite pasar directamente al caso isotrópico, haciendo  $Q = 1$  y  $\varepsilon = 0$ . A continuación se obtendrá en base a esta ecuación obtenida, el modelo de un flujo uniaxial, anisotrópico con presencia de ineficiencia de rotación, el cual permitirá observar las diferencias respecto a los resultados obtenidos por Petrie (9).

## 5.2 MODELO PROPUESTO

Si lo que se quiere es estudiar un flujo extensional uniaxial, los únicos componentes diferentes de cero en la ecuación 5.16, son los que corresponden a la diagonal de la matriz, cuyas expresiones a régimen permanente son

Para  $i = j = 1$

$$\alpha \left[ u_1 \frac{\partial r_1 r_1}{\partial x_1} - 2 \dot{E} (1 - \varepsilon) r_1 r_1 \right] = \frac{1}{3NQ} - \frac{\Psi}{Q} r_1 r_1 \quad 5.17$$

Para  $i = j = 2$

$$\alpha \left[ u_1 \frac{\partial r_2 r_2}{\partial x_1} + \dot{E} (1 - \varepsilon) r_2 r_2 \right] = \frac{1}{3NQ} - \frac{\Psi}{Q} r_2 r_2 \quad 5.18$$

Para  $i = j = 3$

$$\alpha \left[ u_1 \frac{\partial r_3 r_3}{\partial x_1} + \dot{E} (1 - \varepsilon) r_3 r_3 \right] = \frac{1}{3NQ} - \frac{\Psi}{Q} r_3 r_3 \quad 5.19$$

Si se representan a los componentes del vector de configuración en un sistema de ejes coordenados cilíndricos como:

$$R_x^2 = r_1 r_1, \quad R_r^2 = r_2 r_2, \quad R_\theta^2 = r_3 r_3 \quad 5.20$$

Las Ecs. 5.17, 5.18 y 5.19 se podrán escribir como :

$$\frac{\partial R_x^2}{\partial x} = \frac{1}{3\alpha \dot{E}_x NQ} + \frac{2(1-\varepsilon)R_x^2}{x} - \frac{\Psi}{Q} \frac{R_x^2}{\alpha \dot{E}_x} \quad 5.21$$

$$\frac{\partial R_r^2}{\partial x} = \frac{1}{3\alpha \dot{E}_x NQ} - \frac{(1-\varepsilon)R_r^2}{x} - \frac{\Psi}{Q} \frac{R_r^2}{\alpha \dot{E}_x} \quad 5.22$$

$$\frac{\partial R_p^2}{\partial x} = \frac{1}{3\alpha \dot{E}_x NQ} - \frac{(1-\varepsilon)R_p^2}{x} - \frac{\Psi}{Q} \frac{R_p^2}{\alpha \dot{E}_x} \quad 5.23$$

Donde  $x$  representa la posición adimensional en la dirección del flujo en el que se orienta la mancuerna desde su condición de equilibrio  $\sqrt{N}a$  hasta su estado de extensión máxima  $Na$ .

Las ecuaciones anteriores representan los componentes del tensor de configuración adimensional que describen la posición y orientación de la mancuerna durante la formación un flujo extensional uniaxial cuando ésta presenta un coeficiente de fricción anisotrópico, dependiente de la conformación y con ineficiencia en la rotación.

Siguiendo con la misma idea de análisis propuesta por Petrie en su modelo (9), es posible expresar el tensor de configuración dado por las ecuaciones 5-21 a 5-23 en función de la diferencia de componentes normales "y" y la traza  $z$ , ya que esto permitirá reducir el número de ecuaciones y dará lugar a un mejor análisis físico de los cambios configuracionales que sufre la mancuerna.

La diferencia de componentes normales adimensional del tensor de configuración está dada por:

$$y = R_x^2 - R_r^2 \quad 5.24$$

y la traza del mismo tensor se podrá expresar como :

$$z = R_x^2 + 2 R_r^2 \quad 5.25$$

Se puede demostrar fácilmente que:

$$y+z = 2 R_x^2 + R_r^2 \quad 5.26$$

Restando la Ec. 5.22 de la Ec. 5.21, se obtiene una expresión en función de la diferencia de componentes normales la cual se podrá escribir como:

$$\frac{\partial}{\partial x} (R_x^2 - R_r^2) = \frac{(1-\varepsilon)}{x} (2R_x^2 + R_r^2) + \frac{\Psi}{Q} \frac{1}{\alpha \dot{E}_x} (R_r^2 - R_x^2) \quad 5.27$$

Multiplicando la Ec 5.27 por la velocidad adimensional  $u = \dot{E}x$  y sustituyendo las Ecs 5.24 y 5.26, se obtiene finalmente:

$$\alpha u y' - \alpha u' (1 - \varepsilon)(y + z) + \frac{\Psi}{Q} y = 0 \quad 5.28$$

Donde se ha sustituido la rapidez de extensión  $\dot{E}$  por  $u'$

Para obtener una expresión en función de la traza del tensor de configuración es necesario sumar las Ecs 5.21, 5.22 y 5.23, quedando finalmente como:

$$\frac{\partial (R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)}{\partial x} = \left( \frac{1}{3\alpha \dot{E}x NQ} + \frac{2(1-\varepsilon)R_x^2}{x} - \frac{\Psi R_x^2}{Q \alpha \dot{E}x} \right) + \left( \frac{1}{3\alpha \dot{E}x NQ} - \frac{(1-\varepsilon)R_y^2}{x} - \frac{\Psi R_y^2}{Q \alpha \dot{E}x} \right) + \left( \frac{1}{3\alpha \dot{E}x NQ} - \frac{(1-\varepsilon)R_z^2}{x} - \frac{\Psi R_z^2}{Q \alpha \dot{E}x} \right) \quad 5.29$$

Multiplicando toda la ecuación 5.29 por  $\alpha \dot{E}x = \alpha u$  y posteriormente, sustituyendo las ecuaciones 5.24 y 5.26, se llega finalmente a

$$\alpha u z' - 2\alpha u' (1 - \varepsilon) y + \frac{\Psi}{Q} z = \frac{1}{NQ} \quad 5.30$$

Esta ecuación, a diferencia de su correspondiente Ec.3.29, en el modelo de Petrie, está en función del número de subunidades estadísticas N que constituyen a la molécula de polímero, sin embargo puede transformarse a una expresión en términos del parámetro de extensión finito b, dado por la Ec. 5.6, para quedar finalmente como :

$$\alpha u z' - 2\alpha u' (1 - \varepsilon) y + \frac{\Psi}{Q} z = \frac{3}{(b+2) Q} \quad 5.31$$

Las ecuaciones 5.28 y 5.31 representan la evolución del tensor de configuración que describe el comportamiento de la mancuerna, desde que ésta se extiende desde su condición de equilibrio hasta su estado completamente extendido, y equivalen al modelo propuesto por Petrie (9) dado por las ecuaciones 3.23 y 3.29 y discrepan fundamentalmente en que las dos primeras, consideran un término anisotrópico  $\left(\frac{\Psi}{Q}\right)$  y el de ineficiencia de rotación  $(1 - \varepsilon)$ , desde luego, en ausencia de estos dos efectos, las dos ecuaciones muestran la posibilidad de reducirse al caso isotropico dado por las Ec. 3.23 y 3.29.

### 5.3 BALANCE DE MOMENTUM EN EL FILAMENTO

A fin de poder seguir la evolución de los términos “y” y “z”, es necesario acoplar al modelo obtenido una ecuación más que tome en cuenta la fuerza con la cual la mancuerna y el disolvente son inducidos para formar el filamento, para esto se considerará el siguiente balance de fuerzas

$$F_{\text{Aplicada}} + F_{\text{Inerciales}} + F_{\text{Gravitacionales}} + F_{\text{Tensión Superficial}} = (\sigma_{xx} - \sigma_{rr}) A_s(x) \quad 5.32$$

De las cuatro fuerzas aplicadas, las fuerzas gravitacionales y de tensión superficial comparativamente son inferiores a la fuerza aplicada e inercial, por lo que pueden despreciarse. Aunque las fuerzas inerciales y la fuerza aplicada son de magnitudes similares, en este trabajo las primeras no serán consideradas debido a que son de orden de magnitud inferior a las demás, por lo que la ecuación 5.32 se reducirá a:

$$F_{\text{Aplicada}} = (\sigma_{xx} - \sigma_{rr}) A_s(x) \quad 5.33$$

Donde :

$A_s(x)$  = Área transversal del filamento

$\sigma_{xx} - \sigma_{rr}$  = Diferencia de esfuerzos normales

El problema de evaluar los componentes del tensor de esfuerzos en la ecuación 5.33 es el mismo al que se enfrentó dentro del modelo de Petrie, por lo que su estimación estará dada por la Ec.3.32

$$\sigma_{ij} = -P \delta_{ij} + S_{ij} + 2\eta_s D_{ij} \quad 3.32$$

En donde la contribución al esfuerzo por parte del polímero  $S_{ij}$  puede evaluarse en forma dimensional a partir de la siguiente relación:

$$\underline{S} = n \langle K \underline{r}' \underline{r}' \rangle - n k T \underline{I} \quad 5.34$$

Donde:

$n$  = Es la densidad o número de mancuernas contenidos en la disolución

$K$  = Es el conector de Warner expresado por:

$$K = \frac{3kT}{Na^2} \left[ 1 - \left( \frac{r'}{Na} \right)^2 \right]^{-1} \quad 5.35$$

Es importante mencionar la similitud que tiene la Ec. 5.34 con el modelo propuesto por Bird dado por la Ec.3.5. El esquema de ambas ecuaciones propone que la aportación al esfuerzo por parte del polímero está compuesto por un término que representa el grado de orientación y deformación de la mancuerna al interactuar con el disolvente, determinado por el producto de la constante del resorte  $K$  o conector de Warner por el tensor de configuración, y un segundo

término de características desorientadoras o desestabilizantes de la mancuerna debido a fuerzas brownianas y que está determinado por la magnitud del módulo  $G = nkT$  de la disolución.

Si bien las Ecs. 3.5 y 5.34 en su esquema son muy similares, existen diferencias entre ellas, ya que al sustituir la expresión del conector de Warner dada por la Ec.5.35 en la 5.34, y considerando que el módulo de elasticidad se estima como  $G = nkT$ , la Ec. 5.35 queda como:

$$\underline{\underline{S}} = \frac{nH}{(1-r^2)} r' r' - G \underline{\underline{I}} \quad 5.36$$

Que al compararla con la Ec. 3.5, empleada por Petrie, se observa, que esta última expresión

$$\underline{\underline{S}} = \left[ \frac{nH}{1 - \left(\frac{r^2}{L^2}\right)} \right] \underline{\underline{A}} - \frac{Gb}{b+2} \underline{\underline{I}} \quad 3.5$$

discrepa en su termino isotrópico por una relación  $\left(\frac{b}{b+2}\right)$ .

Partiendo del hecho de que en un flujo extensional uniaxial no existe vorticidad, los componentes dimensionales del tensor gradiente de deformación  $\underline{\underline{D}}$  pueden obtenerse a partir del tensor gradiente de velocidades dado por la ecuación 2.5

$$D_{xx} = \frac{\partial v_x}{\partial x} = v'_x \quad 5.37$$

$$D_{rr} = \frac{\partial v_r}{\partial r} = -\frac{1}{2} v'_x \quad 5.38$$

Finalmente, el balance de fuerzas dada por la ecuación 5.33 podrá escribirse como:

$$\frac{F}{A_s} = \left\{ n \left\langle \frac{3kT}{Na^2} \left[ 1 - \left(\frac{r'}{Na}\right)^2 \right]^{-1} r'_x r'_x \right\rangle - n \left\langle \frac{3kT}{Na^2} \left[ 1 - \left(\frac{r'}{Na}\right)^2 \right]^{-1} r'_y r'_y \right\rangle \right\} + 2\eta_s \left( v'_x + \frac{1}{2} v'_x \right) \quad 5.39$$

Factorizando

$$\frac{F}{A_s} = \left\{ n \left\langle \frac{3kT}{Na^2} \left[ 1 - \left(\frac{r'}{Na}\right)^2 \right]^{-1} (r'_x r'_x - r'_y r'_y) \right\rangle \right\} + 3\eta_s v'_x \quad 5.40$$

La ecuación 5.40 puede adimensionarse considerando los parámetros que se dan en la Tabla 5.3-1, para quedar finalmente como:

$$\frac{\alpha u}{\zeta} = \frac{b\beta y}{1-z} + 3(1-\beta)\alpha u' \quad 5.41$$

Las ecuaciones 5.28, 5.31 y 5.41 constituyen el modelo propuesto en este trabajo y describen el comportamiento de una disolución diluida de mancuernas en flujo extensional uniaxial.

El modelo incluye el efecto de las interacciones hidrodinámicas entre la mancuerna y el disolvente, considerando un coeficiente de fricción anisotrópico dependiente de la configuración y con ineficiencia de rotación de la mancuerna durante la formación del filamento.

En la Tabla 5.3-2 pueden observarse comparativamente el modelo de Petrie y el propuesto, en donde se ponen de manifiesto las diferencias entre ambos

#### 5.4 CONDICIONES INICIALES

Siguiendo los mismos criterios seguido en la sección 3.4, las tres condiciones iniciales que permiten resolver el modelo dado por las ecuaciones 5.28, 5.31 y 5.41, son necesariamente la velocidad inicial  $u_0$ , la cual en forma adimensional toma el valor igual a la unidad si se toma como variable característica a la velocidad  $v_0$  con que se inicia la formación del filamento, y dos componentes del tensor de configuración  $y(0)$  y  $z(0)$  que permitirán describir la condición de forma y tensión de la mancuerna al inicio de la formación del filamento.

Para obtener la expresión de la diferencia de componentes normales inicial del tensor de configuración  $y(0)$ , es necesario considerar primero la contribución al tensor de esfuerzos por parte del polímero, por lo que al partir de su definición en forma dimensional dada por la ecuación 5.34, y después de sustituir en ella la ecuación que define al conector de Warner dada por la ecuación 5.35, se llega finalmente a :

$$\underline{\underline{S'}} = \frac{3nkT}{Na^2} \left[ 1 - \left( \frac{r'}{Na} \right)^2 \right]^{-1} \langle r'r' \rangle - nkT \underline{\underline{I}} \quad 5.42$$

Que puede adimensionarse ocupando la lista de variables de la Tabla 5.3-1, quedando como:

$$\underline{\underline{S}} = \frac{bG}{1-r^2} \langle r'r' \rangle - G \underline{\underline{I}} = \frac{bG}{1-z} \langle r'r' \rangle - G \underline{\underline{I}} \quad 5.43$$

o en notación de índices

$$S_{ij} = \frac{bG}{1-r^2} r_i r_j - G \delta_{ij} = \frac{bG}{1-z} r_i r_j - G \delta_{ij} \quad 5.44$$

Que es la expresión general del tensor de esfuerzos de la mancuerna en su forma adimensional, la cual describe el comportamiento de los esfuerzos de la mancuerna a medida que ésta es extendida por acción del disolvente .

TABLA 5.3-1

NOMBRE DE LA VARIABLE	ECUACIÓN
Parámetro de extensión finita	$b = 3N - 3$
Parámetro asociado a cambios configuracionales debido al efecto de movimientos brownianos por efectos térmicos	$G = nkT$
Parámetro de fuerza inversa	$\zeta = \frac{(\eta_s + \eta_p)Q}{FL} = \frac{\eta v_x A_s(x)}{FL}$
Numero de Deborah	$\alpha = \frac{\lambda v_o}{Na} = \frac{\lambda v_o}{L}$
Fracción de viscosidad debida al polímero	$\beta = \frac{\eta_p}{\eta_p + \eta_s} = \frac{\eta_p}{\eta}$
Viscosidad del polímero	$\eta_p = \lambda G$
Componente x adimensional del tensor de configuración	$R_x^2 = \frac{r'_x r'_x}{(Na)^2}$
Componente y adimensional del tensor de configuración	$R_r^2 = \frac{r'_r r'_r}{(Na)^2}$
Conector de Warner	$\frac{1}{1-z} = \left[ 1 - \left( \frac{r'}{Na} \right)^2 \right]^{-1}$
Velocidad adimensional	$u = \frac{v_x}{v_o}$
Gradiente de velocidad adimensional	$u' = \frac{Na}{v_o} v'_x$
Vector adimensional de configuración	$r = \frac{r'}{Na}$
Diferencia de esfuerzos normales del tensor que representa al polímero	$S_{xx} - S_{rr} = \frac{bG}{1-r^2} y = \frac{bG}{1-z} y$
Traza del tensor de esfuerzos del polímero	$S_{xx} + 2S_{rr} = bG \left[ \frac{z}{1-z} - \frac{3}{b} \right]$

TABLA 5.3-2

COMPARACIÓN DE LAS DIFERENTES FORMAS DE EXPRESIÓN DEL MODELO DE PETRIE Y EL PROPUESTO

MODELO DE PETRIE	MODELO PROPUESTO EN FUNCIÓN DE b	MODELO PROPUESTO EN FUNCIÓN DE N
<p>Diferencia de componentes normales del Tensor de Configuración</p> $\alpha u y' - \alpha (y+z) u' + \frac{y}{1-z} = 0$ <p>Traza del Tensor de Configuración</p> $\alpha u z' - 2\alpha y u' + \frac{z}{1-z} = \frac{3}{(b+2)}$ <p>Balance de Momentum</p> $\frac{\alpha u}{\zeta} = \frac{b \beta y}{1-z} + 3(1-\beta) \alpha u'$	<p>Diferencia de componentes normales del Tensor de Configuración</p> $\alpha u y' - \alpha u' (1-\varepsilon)(y+z) + \frac{\Psi}{Q} y = 0$ <p>Traza del Tensor de Configuración</p> $\alpha u z' - 2\alpha u' (1-\varepsilon) y + \frac{\Psi}{Q} z = \frac{3}{(b+2) Q}$ <p>Balance de Momentum</p> $\frac{\alpha u}{\zeta} = \frac{b \beta y}{1-z} + 3(1-\beta) \alpha u'$	<p>Diferencia de componentes normales del Tensor de Configuración</p> $\alpha u y' - \alpha u' (1-\varepsilon)(y+z) + \frac{\Psi}{Q} y = 0$ <p>Traza del Tensor de Configuración</p> $\alpha u z' - 2\alpha u' (1-\varepsilon) y + \frac{\Psi}{Q} z = \frac{1}{N Q}$ <p>Balance de Momentum</p> $\frac{\alpha u}{\zeta} = \frac{b \beta y}{1-z} + 3(1-\beta) \alpha u'$

Empleando la ecuación 5.44, la diferencia de esfuerzos normales  $N_1$  del tensor de esfuerzos  $\underline{S}$  de la mancuerna, que se presenta en un flujo extensional uniaxial, puede expresarse por:

$$N_1 = (S_{xx} - S_{rr}) = \frac{bG}{(1-z)} \langle r_x r_x - r_r r_r \rangle = \frac{bG}{(1-z)} y \quad 5.45$$

Con ayuda de la Tabla 5.3-1 esta ecuación adimensional puede escribirse de la siguiente forma :

$$N_1 = \frac{Q}{Fu_o} (S_{xx} - S_{rr}) = \frac{b\zeta\beta}{\alpha} \left( \frac{y}{1-z} \right) \quad 5.46$$

Que resulta ser igual a la Ec.3.43 propuesta por el modelo de Petrie, e indica que la diferencia de esfuerzos normales es función de términos físicos como lo son los parámetros de extensión finita, de fuerza inversa, la fracción viscosidad y el número de Deborah, pero sobre todo de la traza de tensor de configuración, lo cual indica que la diferencia de componentes normales depende de la posición a lo largo del filamento.

La primera condición inicial  $y(0)$  o la diferencia inicial de componentes normales del tensor de configuración, puede obtenerse a partir de la ecuación 5.46 que se presentará cuando la diferencia inicial de esfuerzos normales del tensor de esfuerzos del polímero  $N_1(0) = v$  se especifique.

$$y(0) = \frac{\alpha v}{b\beta\zeta} [1 - z(0)] \quad 5.47$$

Resulta ahora importante hacer notar que para poder estimar en su totalidad  $y(0)$ , es necesario el conocimiento de la otra condición inicial  $z(0)$ , que se obtendrá en detalle en el siguiente punto, sin embargo también es necesario fijar el valor de  $v$ , el cual permitirá especificar la condición de esfuerzos normales que se ejercen en la mancuerna justo antes de iniciar la extensión, reflejando con esto el estado de tensión que prevalece en la mancuerna en el punto donde se inicia la experimentación en  $x=0$  (ver Fig.2.3-3).

La traza del tensor de esfuerzos de la mancuerna  $T_p$ , puede obtenerse ocupando la ecuación 5.44

$$T_p = (S_{xx} + 2S_{rr}) = \frac{bG}{(1-z)} (r_x r_x + 2r_r r_r) - 3G \quad 5.48$$

Con ayuda de la Tabla 5.3-1 la ecuación anterior puede escribirse como :

$$T_p = \frac{Q}{Fv_o} T_r = \frac{\zeta b\beta}{\alpha} \left[ \left( \frac{z}{1-z} \right) - \frac{3}{b} \right] \quad 5.49$$

La traza inicial del tensor de configuración  $z(0)$  podrá obtenerse a partir de la Ec. 5.49 cuando la traza inicial del tensor de esfuerzos  $T_p(0) = \pi$  se especifique

$$T_p(0) = \zeta \frac{b \beta}{\alpha} \left[ \frac{z(0)}{1 - z(0)} - \frac{3}{b} \right] = \pi \quad 5.50$$

de tal manera que  $z(0)$  estará expresado por:

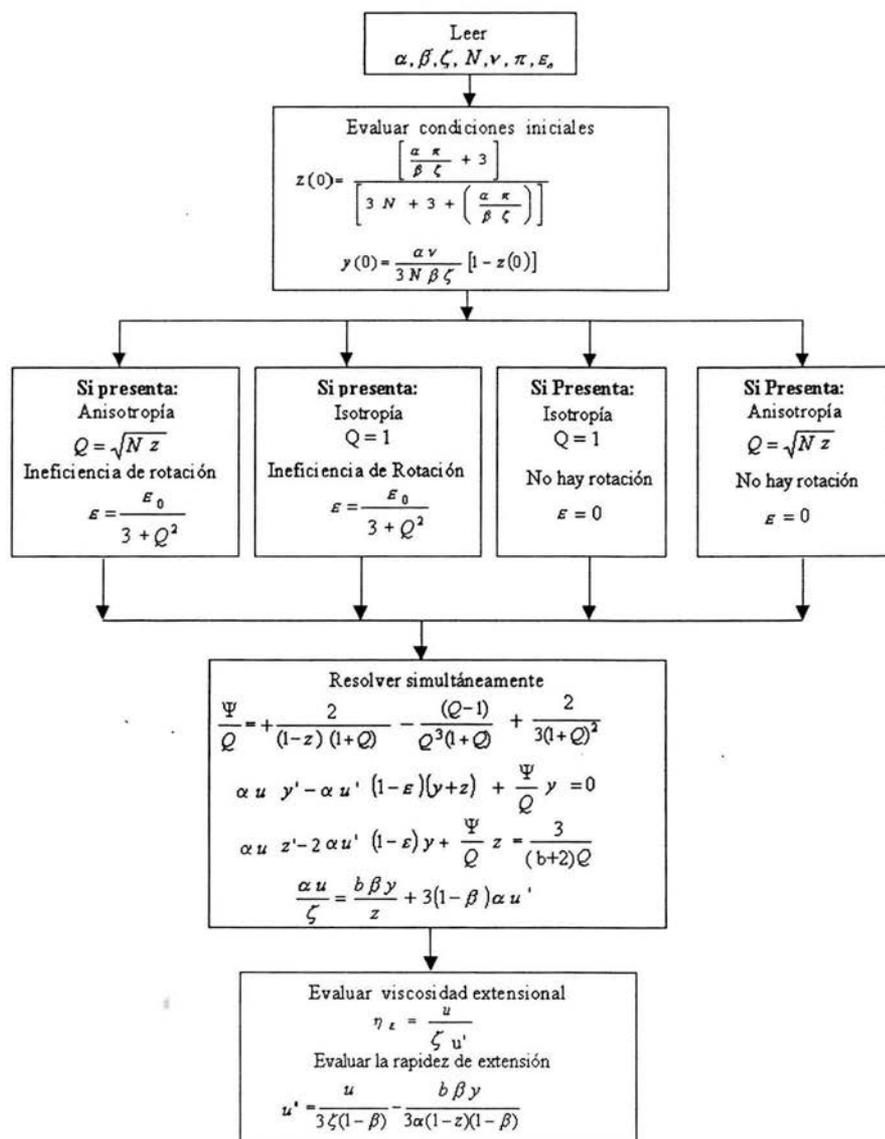
$$z(0) = \frac{\left[ \frac{\alpha \pi}{\beta \zeta} + 3 \right]}{\left[ b + 3 + \left( \frac{\alpha \pi}{\beta \zeta} \right) \right]} \quad 5.51$$

Las Ecs. 5.47 y 5.51 son las expresiones que permiten estimar las condiciones iniciales con que debe ser resuelto el modelo propuesto, dado por las ecuaciones 5.28, 5.31 y 5.41; cabe señalar que están en función de la diferencia de esfuerzos normales del polímero  $\nu$  y de la traza  $\pi$ , que a su vez permiten especificar la configuración inicial que tiene la mancuerna al inicio del proceso de extensión.

Es importante mencionar, en relación al valor de la traza inicial  $z(0)$ , propuesta por Petrie en su Ec.3.49, que aunque es diferente a la propuesta en la Ec.5.51, sus predicciones numéricas son muy similares, sin embargo; discrepan por un factor  $\left( \frac{b}{b+2} \right)$ , el cual tiende a hacerse insignificante para valores de  $b$  altos. Hasta aquí, esta diferencia no es numéricamente de trascendencia ya que sus predicciones son similares, y con la intención de respetar el modelo de la mancuerna propuesto por Phan-Thien (24), en la solución numérica del modelo propuesto, se empleará la Ec.5.51; sin embargo, de haber tenido la ecuación 5.36 en su parte isotrópica el término  $\left( \frac{b}{b+2} \right)$ , la expresión de la traza inicial  $z(0)$ , hubiera sido exactamente igual a la empleada por Petrie (9) dada por la Ec.3.49.

En la Fig. 5.3-1 se propone un algoritmo de solución del modelo propuesto y en el anexo No.2, al final de este trabajo, se propone un programa en computadora para ser resuelto en MATHEMATICA VERSIÓN 4, que permite obtener resultados satisfactorios y con los que se hará el análisis en el siguiente capítulo.

FIG. 5.3-1  
ALGORITMO DE SOLUCIÓN DEL MODELO PROPUESTO



## CAPÍTULO 6

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 6.0 INTRODUCCIÓN

En base al desarrollo teórico expuesto en los tres capítulos anteriores y que han llevado finalmente a describir el comportamiento de soluciones viscoelásticas diluidas en flujo extensional uniaxial, es posible afirmar la existencia de tres categorías de análisis diferentes que permiten hacer estudios o predicciones que algún filamento en particular puede presentar en diversas situaciones; la primera de ellas es de características configuracionales. Aquí se tiene por objeto, en primer lugar, hacer un análisis sobre las diferentes configuraciones que puede adquirir una mancuerna al inicio de una experimentación y la repercusión en el comportamiento de la viscosidad y de la rapidez de extensión a lo largo de la formación del filamento. Por otro lado, en particular, el modelo propuesto permite analizar el efecto que la anisotropía y la ineficiencia de rotación de la mancuerna tienen sobre la magnitud de las predicciones de viscosidad y rapidez de extensión en relación a las que predice el modelo de Petrie.

La segunda categoría de análisis, lo constituye el efecto de la variación de parámetros físicos que determinan las características viscoelásticas de solución. En este análisis se tiene como objetivo principal comparar las desviaciones que el modelo propuesto y el de Petrie tienen en la predicción de la viscosidad, cuando se varían las características elásticas que definen al resorte que une a las esferas que componen a la mancuerna, o el efecto de la concentración del polímero, o la magnitud de la fuerza inductora del filamento y desde luego el efecto de la anisotropía e ineficiencia de rotación de la mancuerna.

La tercera categoría lo constituye el efecto del número de Deborah. La variación de este número adimensional durante la solución numérica implica diferentes efectos que van desde la naturaleza viscoelástica de la disolución a partir del tiempo de relajamiento, hasta el tiempo de observación en que se desarrolla el filamento o bien la rapidez de extensión con que sea formado el mismo. De aquí que la especificación de este número junto a las otras variables físicas características del modelo, puede implicar simultáneamente diversos efectos que deben ser analizados cuidadosamente.

## 6.1 ANÁLISIS COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO ENTRE LA VISCOSIDAD DE HILATURA (SPINNING VISCOSITY) Y LA VISCOSIDAD EXTENSIONAL

La magnitud de la fuerza inductora de un filamento tiene un efecto determinante en el comportamiento de la viscosidad que exhiba un material, dado que ella determina la extensión y por lo tanto el grado de interacción que se presenta entre la mancuerna y el disolvente.

Al remitirse al desarrollo teórico de los dos modelos estudiados en este trabajo y en particular a las secciones 3.3 y 5.3 se ha definido al parámetro de fuerza inversa como:

$$\zeta = \frac{(\eta_p + \eta_s)Q}{FL} = \frac{\eta A_x v_x}{FL} \quad 6.1$$

Si bien este parámetro se ve afectado por la viscosidad de la solución, el área, velocidad y longitud del filamento, también lo está por la fuerza inductora  $F$ , en la cual se centrará la atención dado que es el término que se manipula físicamente y el que repercute directamente en las características del filamento, de tal manera que cuando se fije un valor pequeño de  $\zeta$ , se estará hablando de un filamento al cual se le ha aplicado una fuerza grande, o bien un valor grande, implicará un filamento con una fuerza aplicada pequeña.

Aunque el objetivo principal de este trabajo está enfocado a hacer el estudio del comportamiento de la viscosidad extensional, se ha creído conveniente hacer una breve exposición alterna del comportamiento de la viscosidad de extensión, la cual permitirá obtener mejores interpretaciones acerca de la interacción de la mancuerna con el disolvente a lo largo de un filamento; en particular, para hacer este estudio basta resolver cualquiera de los dos modelos teóricos estudiados, fijando un valor determinado del parámetros  $\zeta$  y centrar la atención en el comportamiento de la viscosidad a lo largo de cada uno de los diferentes filamentos formados.

En una primera exploración, se ha resuelto el modelo de Petrie para cinco filamentos diferentes, formados con parámetros de fuerza inversa de 0.0007, 0.007, 0.07, 0.7 y 500, con los cuales se intenta cubrir un amplio rango de fuerzas generadoras del filamento.

En la Fig. 6.1-1, se presentan las predicciones de la viscosidad de hilatura respecto a la posición de los cinco diferentes filamentos. Aquí se puede observar que aquellos que han sido formados con  $\zeta = 0.0007$  o  $\zeta = 0.007$ , que corresponden a una fuerza inductora alta, desarrollan valores de viscosidad altos, sólo que lo hacen al inicio de la formación del filamento, en una porción de aproximadamente un 1% de la longitud total de éste. Posteriormente, la viscosidad aunque crece, su incremento no es súbito; sin embargo, al disminuir sustancialmente la fuerza aplicada o equivalentemente, al incrementar el valor del parámetro de fuerza inversa, por ejemplo de 0.007 a 0.07, el crecimiento de la viscosidad a lo largo del filamento es más monótono, de tal manera que el comportamiento constante de la viscosidad nunca se presenta, aunque el valor límite de ésta es sustancialmente menor en relación al caso del filamento con  $\zeta = 0.007$ .

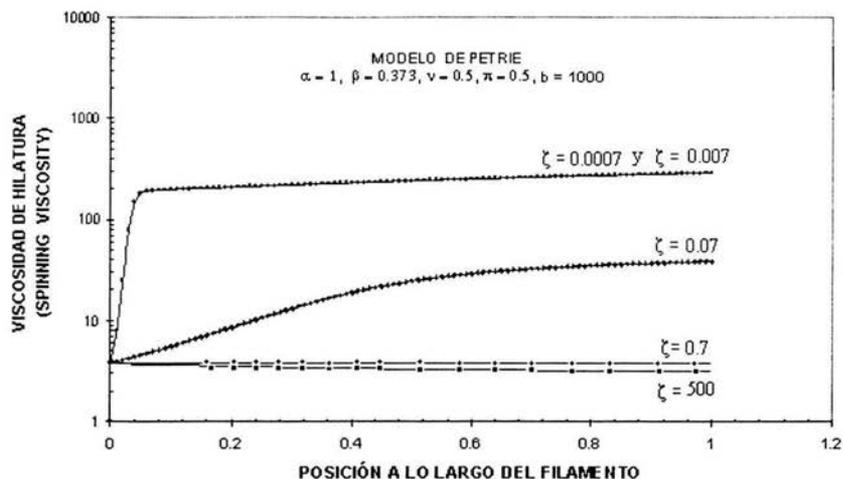


Fig. 6.1-1 Efecto del parámetro de fuerza inversa en el comportamiento de la viscosidad de hilatura

Una condición interesante que se puede presentar en filamentos con fuerza aplicada pequeña, se muestra en las curvas con  $\zeta=0.7$  y  $\zeta=500$ , en donde el comportamiento de la solución ahora presenta un ligero descenso de la viscosidad de hilatura respecto a su propia viscosidad inicial. Tal condición al parecer indica que al incrementar la interacción mancuerna-disolvente por efecto del desarrollo del filamento, la viscosidad de la disolución se ve disminuida, lo cual contradice la hipótesis fundamental del modelo de la mancuerna. La razón de esto tiene una explicación que está directamente relacionada con la condición de tensión a la que se encuentra la mancuerna al momento de fijar su configuración inicial durante la solución numérica del modelo, ya que, si por asignación arbitraria de  $\nu$  y  $\pi$ , se obtiene una mancuerna en condiciones de tensión alta justamente al inicio de formación del filamento y éste numéricamente se induce con una fuerza pequeña, se presentará una competencia entre la fuerza intermolecular de la mancuerna y la fuerza hidrodinámica producto de la interacción de ésta con el disolvente, tal que la segunda fuerza no podrá incrementar la dimensión de la mancuerna. Un análisis más detallado de este problema se hará en la sección 6.4; desde luego, una condición como la descrita en las curvas con  $\zeta=0.7$  y  $\zeta=500$  con una mancuerna cuyo estado de configuración inicial de  $\nu=0.5$  y  $\pi=0.5$ , corresponden a un filamento irreal, con el que debe evitarse sacar conclusiones.

La explicación de los diferentes cambios del comportamiento reológico que muestra la solución a lo largo del filamento y las diferentes magnitudes de viscosidad de hilatura que se alcanzan a valores diferentes de  $\zeta$ , necesariamente deben atribuirse al grado de interacción que tiene la mancuerna con el disolvente a lo largo de todo su periodo de extensión; esto

puede verse gráficamente si se representa el avance de la traza del tensor de configuración a lo largo del filamento; en la Fig. 6.1-2 se muestra esta condición al resolver el modelo de Petrie bajo los mismos parámetros de la Fig.6.1-1, en donde se ha adicionado en la parte de la derecha, el porcentaje de extensión que ha tenido la mancuerna con relación a la magnitud del filamento.

En ella se puede observar cómo a filamentos con fuerza inductora alta, con  $\zeta=0.0007$ , el porcentaje de extensión máximo que alcanza la mancuerna es de apenas del 51% y lo adquiere prácticamente al inicio de la formación del filamento, sin embargo si la fuerza generadora del filamento se reduce sustancialmente variando  $\zeta$  a un valor de 0.007 el comportamiento prácticamente es el mismo, lo que quiere decir que ambas fuerzas aplicadas extienden a la mancuerna a la misma magnitud, desde luego esto es atribuible a las características elásticas del resorte que compone la mancuerna.

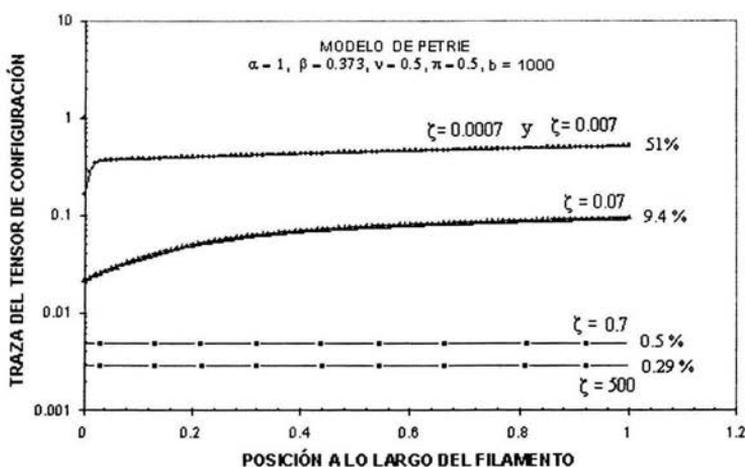


Fig. 6.1-2 Comportamiento de la traza del tensor de configuración respecto a la posición a lo largo del filamento

Si la fuerza aplicada es pequeña, representada por magnitudes de parámetros de fuerza inversa dados entre  $0.7 \leq \zeta \leq 500$ , la extensión de la mancuerna oscila apenas entre un 0.5% y un 0.29% de la extensión total del filamento, lo que indica que la mancuerna prácticamente no cambia su estado de configuración inicial.

En resumen, la conducta de la viscosidad de extensión a lo largo de un filamento depende en gran medida de la magnitud de la fuerza inductora, si ésta es baja, el comportamiento es fundamentalmente newtoniano, atribuible esto a una ligera extensión de la mancuerna y por lo tanto una pobre interacción con el disolvente. Si la fuerza aplicada es grande, la mancuerna inmediatamente sufre una extensión máxima de tal manera que el contacto con el disolvente a lo largo del filamento, es siempre en las condiciones de extensión máxima o la que se haya alcanzado dependiendo de la fuerza aplicada, de tal manera que no sufre modificación en su magnitud por efectos de interacción con el disolvente, provocando con esto un comportamiento de viscosidad constante.

Si la fuerza aplicada es de magnitud intermedia, la trayectoria de la viscosidad siempre es ascendente, de características no newtonianas, en este caso la longitud que puede alcanzar la mancuerna puede atribuirse únicamente a la interacción creciente con el disolvente.

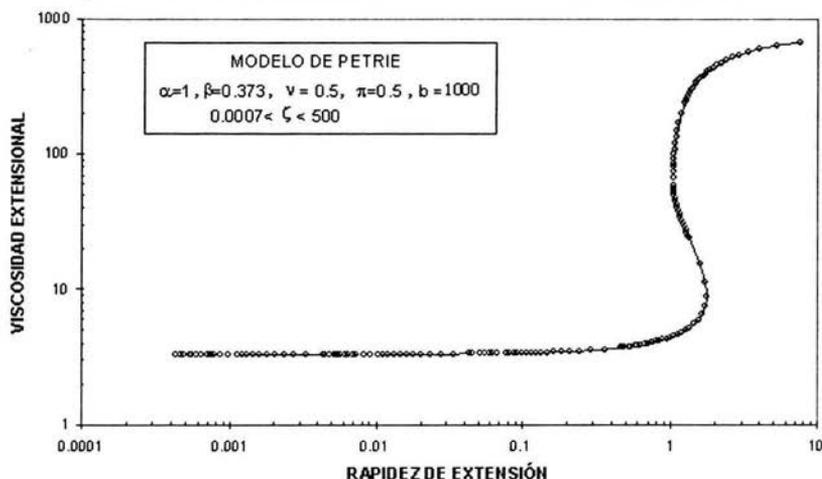
Por otro lado, a diferencia de los estudios de viscosidad de hilatura, los de viscosidad extensional tienen la finalidad de mostrar en una sola grafica los diferentes estados de tensión en el que puede estar sujeto un material mediante la formación de diversos filamentos con diferentes fuerzas inductoras, evaluando la viscosidad y rapidez de extensión a la mitad de cada filamento.

En la Fig. 6.1-3 se muestra un estudio de viscosidad extensional en donde la serie de filamentos que la componen han sido formados con parámetros de fuerza inversa comprendida en el mismo rango que el estudio alterno de viscosidad de hilatura mostrado en la Fig. 6.1-1.

En esta curva se pueden observar tres zonas bien definidas, dos de ellas, la de baja y alta rapidez de extensión, en donde la viscosidad es constante, y la tercera en donde se observa un rápido incremento de la viscosidad con variaciones muy pequeñas de la rapidez de extensión.

Desde luego al tomar en cuenta la información proporcionada por los análisis del comportamiento de la viscosidad de extensión, la zona newtoniana inferior corresponde a la condición en donde la mancuerna que compone a cada filamento aún no ha sido extendida, mientras que en la zona newtoniana superior, las mancuernas se encuentran tan extendidas que la interacción con el disolvente no modifica sustancialmente su magnitud.

La zona intermedia corresponde a la serie de filamentos en donde la fuerza aplicada no es tan pequeña como para no deformar a cada una de las mancuernas, ni tan grande como para extenderla por completo; de aquí que corresponde a una zona de transición entre los dos estados de configuración extremos, en donde cada una de las mancuernas es extendida de una manera súbita producto de una interacción intensa con la corriente de disolvente



**Fig. 6.1-3.** Comportamiento de la viscosidad extensional para una serie de filamentos empleando parámetros de fuerza inversa entre 0.0007 y 500

Si bien esta segunda manera de analizar el comportamiento reológico en un flujo extensional uniaxial formado a partir de soluciones viscoelásticas diluidas, no describe en detalle el comportamiento de la viscosidad a lo largo de un filamento, a como lo hacen estudios de viscosidad de hilatura, sí ofrece la manera de seguir la viscosidad con detalle en las diferentes condiciones de extensión a las que está expuesta una mancuerna, o determinar con precisión la fuerza inductora del filamento que garantice un determinado comportamiento reológico de la disolución, y más aún permite obtener resultados que pueden ser reproducidos en laboratorios diferentes ya que aquí la viscosidad es estimada en un sólo punto, condición que en estudios de viscosidad de hilatura no se hace.

Los resultados hasta ahora aquí expuestos pueden variar dependiendo de las propiedades físicas del filamento estudiado y más aún por efectos del modelo reológico ocupado para describir la interacción de la mancuerna con el disolvente a la hora de formar el filamento. En los puntos siguientes se hace un estudio comparativo de las predicciones entre el modelo de Petrie y el modelo propuesto, empleando un análisis de viscosidad extensional, al variar los parámetros físicos con los que opera cada uno de los dos modelos.

## 6.2 EFECTO DE LAS CONDICIONES INICIALES

Antes de iniciar un flujo extensional uniaxial, la solución de polímero debe pasar por una serie de condiciones que determinan finalmente la configuración de la mancuerna al inicio del filamento. como se muestra en la Fig. 6.2-1, la solución diluida de polímero al pasar del recipiente que la contiene hasta la boquilla de succión a través de un ducto, la mancuerna adquiere en gran medida su configuración inicial, esto debido a la condición de flujo cortante a la que se ve expuesta la solución; después de pasar por la boquilla y debido a su condición viscoelástica, la solución tiende a exhibir hinchamiento en donde se presentan esfuerzos (2,10) que finalmente definen la configuración de la mancuerna al momento de iniciar el flujo extensional en  $x = 0$ .

El problema de estimar la configuración inicial de la mancuerna se reduce a especificar la diferencia de esfuerzos normales  $\nu$  y la traza  $\pi$ , del tensor de esfuerzos del polímero.

Teniendo en cuenta que  $\nu$  representa el grado de orientación de la mancuerna respecto a la dirección de la corriente de flujo, claramente un valor de  $\nu = 0$  indicará que  $S_{xx} = S_{\pi}$ , condición que únicamente se cumple cuando la mancuerna se encuentra en estado de equilibrio, que corresponde a una pequeña esfera como la que se muestra en la Fig. 6.2-1-a; en esta condición la traza  $\pi$  del tensor de esfuerzos del polímero que indica el nivel de esfuerzos de tensión en el que se encuentra la mancuerna en un momento dado, mostrará necesariamente su correspondiente valor de equilibrio, el cual no puede ser cero (Pero si cercano) ya que esto implicaría un colapso entre las dos esferas que componen la mancuerna, desde luego ésta es una configuracional ideal, ya que las condiciones de deformación a las que se ve expuesto el fluido antes del proceso de extensión no lo permiten.

Sin embargo siguiendo el mismo criterio propuesto por Petrie (9) en el sentido de que para definir las condiciones de configuración inicial con una mancuerna en forma esférica perfecta, resulta necesario asignar un valor de  $\pi = 0$  en la Ec.5.51, por lo que el estado de

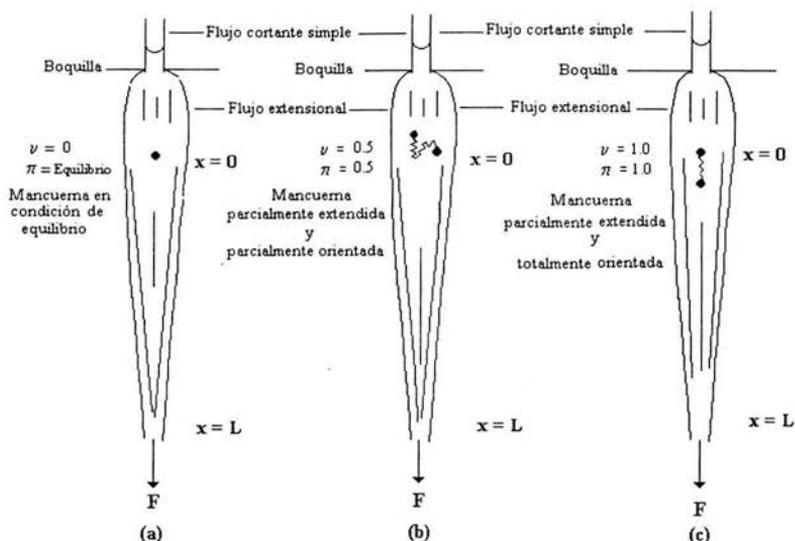


Fig. 6.2-1 Efecto de  $v$  y  $\pi$  en la configuración inicial de la mancuerna

configuración inicial en las condiciones de equilibrio, según las Ecs. 5.47 y 5.51, está dado por

$$y(0)=0 \quad \text{y} \quad z(0)=\frac{3}{b+3} \quad 6.2$$

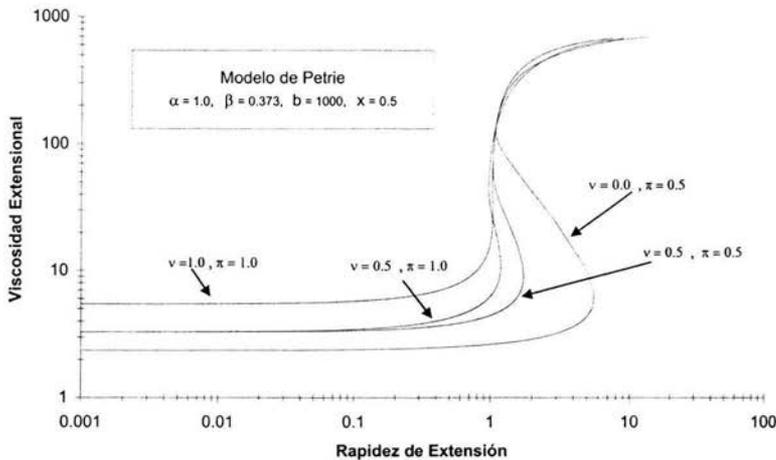
Puede darse el caso en que a consecuencia del paso de la disolución a través del conducto o a causa del hinchamiento que sufre el filamento o inclusive, la magnitud de la fuerza aplicada, la configuración inicial de la mancuerna no presente valores en condiciones de equilibrio como los predichos por las Ecs. 6.2; es decir, que pueda estar ligeramente extendida tal que  $S_{xx} > S_{\pi}$ , por lo que la diferencia de esfuerzos normales  $v$  en este caso tenderá a tomar valores mayores a cero, mientras que la traza  $\pi$  lo hará de una manera similar, revelando con esto una determinada orientación en la dirección del flujo y un incremento en las dimensiones de la mancuerna

En la Fig.6.2-1-b, se muestra la configuración inicial de un probable caso, cuando  $v=0.5$  y  $\pi=0.5$ , que corresponde a la condición de una mancuerna parcialmente extendida donde  $S_{\pi} = 0.5 S_{xx}$ , en la que los esfuerzos en la dirección del radio del filamento tienen un valor igual a la mitad de los esfuerzos que se presentan en la dirección del flujo, mientras que el valor de la traza del polímero  $\pi$ , indica que la mancuerna se encuentra parcialmente extendida en la dirección del flujo, determinada por  $v$ .

Un valor de  $v$  y  $\pi$  con valor igual a la unidad, indicará una mancuerna que presenta esfuerzos únicamente en la dirección axial, y que además se encuentra completamente orientada en la dirección del flujo, esta condición corresponde a un pequeño filamento que aún

no ha sido extendido, con una orientación total hacia la dirección de la corriente de flujo, tal y como se muestra en la Fig. 6.2-1-c.

En la Fig.6.2-2, se ha resuelto el modelo de Petrie para diferentes valores de  $\nu$  y  $\pi$  de tal manera que puedan reflejarse las diferentes condiciones iniciales del tensor de configuración y su repercusión en el comportamiento de la viscosidad extensional.



**Fig.6.2-2** Efecto de las condiciones iniciales en el comportamiento de la viscosidad extensional.

De un primer análisis acerca de la respuesta que una serie de filamentos de una misma disolución formados a diferentes condiciones iniciales, se percibe que en la zona de baja rapidez de extensión, el comportamiento de la viscosidad es constante, sin embargo las mancuernas que al inicio se encuentran parcialmente extendidas y completamente orientadas ( $\pi = 1, \nu = 1$ ) como las que se presentan en la Fig.6.2-1-c, generan filamentos que manifiestan el valor de viscosidad extensional de inicio más alto, pero el valor de rapidez de extensión súbita más bajo; no obstante, al hacer una comparación con mancuernas cuya configuración inicial es de características más cercanas al equilibrio, como la que se muestra en la Fig. 6.2-1-b, con valores de  $\pi = 0.5$  y  $\nu = 0.5$ , se observa, que los filamentos formados ahora presentan un valor de viscosidad extensional más bajo, mientras que se debe desarrollar una rapidez de extensión súbita de magnitud más alta que el caso anterior, tal que comparativamente hablando, en el primer caso se desarrollan valores de viscosidad 2.5 veces más altos que en el segundo y un valor de rapidez de extensión súbita 6 veces más pequeño.

La explicación de este comportamiento se fundamenta en que, en el primer caso, se tiene un grupo de filamentos, que en su condición de completa orientación, la totalidad de la fuerza aplicada se ocupa en extender lo más posible a la mancuerna, ocasionando que la rapidez de extensión súbita se alcance más rápidamente, que en los filamentos menos orientados con  $\nu = 0.5$  y  $\pi = 0.5$ , en donde parte de la fuerza aplicada, se emplea en orientar y parte en extender a la mancuerna.

Es muy notable la presencia de este efecto ya que al comparar el valor de la rapidez de extensión súbita para el caso de mancuernas con  $\nu=0.5$  y  $\pi=0.5$  resulta ser mayor en un 600% que para el caso de mancuernas con  $\nu=1$  y  $\pi=1$ .

Por otro lado, es importante observar el efecto que una mancuerna con completa orientación como lo es el caso de  $\nu=1$  y  $\pi=1$ , tiene sobre el valor de la predicción de la viscosidad, respecto a una mancuerna con una configuración cercana al equilibrio con  $\nu=0.5$  y  $\pi=0.5$ , resulta que el primer caso pronostica viscosidades hasta 2.5 veces más altos que el segundo, la explicación a esto radica en que una mancuerna cercana al equilibrio se asemeja más a una esfera que de hecho posee la forma geométrica con menor interacción posible con la corriente de flujo.

El análisis anterior da pie a explorar la aportación que el efecto de la anisotropía y la ineficiencia de rotación de la mancuerna que el modelo propuesto aporta en la predicción del comportamiento de la viscosidad respecto a la rapidez de extensión, para esto este modelo permite una solución numérica con cuatro opciones diferentes que se explican en el punto siguiente.

### 6.3 EFECTO DE LA ANISOTROPÍA E INEFICIENCIA DE ROTACIÓN.

Del tratamiento teórico expuesto en el capítulo 3 se puede observar que el modelo propuesto por Petrie no contiene efectos de anisotropía e ineficiencia de rotación de la mancuerna durante la formación del filamento, de aquí que es importante ubicarlo como un caso particular del modelo propuesto, para esto, éste último se ha resuelto numéricamente de acuerdo al diagrama de flujo de la Fig. 5.3-1 y para fines prácticos se ha elaborado la Tabla 6.3-1 en donde se explica las diferentes alternativas de solución.

TABLA 6.3-1

CASOS POSIBLES DE SOLUCIÓN DEL MODELO PROPUESTO

CONDICIONES DE SOLUCIÓN	INDICA QUE:
$\varepsilon_o = 0$ Conf = 0	1.- No se considera ineficiencia de rotación de la molécula. 2.- Se presenta isotropía.
$\varepsilon_o = 1$ Conf. = 0	1.- Se considera ineficiencia de rotación de la molécula. 2.- Se presenta isotropía.
$\varepsilon_o = 0$ Conf. = 1	1.- No se considera ineficiencia de rotación de la molécula. 2.- Se presenta anisotropía
$\varepsilon_o = 1$ Conf. = 1	1.- Se considera ineficiencia de rotación de la molécula. 2.- Se presenta anisotropía

Cuando el modelo propuesto se resuelve fijando la siguiente pareja de valores  $\varepsilon_0=0$ , Conf.=0, corresponde al caso particular en donde cada mancuerna que compone la serie de experimentos, independientemente de su estado de configuración inicial o el que se presente a lo largo de la formación del filamento, no muestra rotación a lo largo de su trayectoria de extensión, ni cambios en el coeficiente de fricción cuando ésta interacciona con la corriente del disolvente, es decir, presenta isotropía.

Esta solución en particular describe el fenómeno de formación del filamento con la misma óptica a como lo hace el modelo de Petrie y con fines comparativos en la Fig. 6.3-1 se han representado las predicciones numéricas entre ambos modelos con la misma diversidad de condiciones iniciales empleadas en la elaboración de la Fig.6.2-2.

El primer punto de análisis se hará en relación a la desviación de las predicciones de la viscosidad extensional entre ambos modelos ante las diferentes condiciones configuracionales iniciales de la mancuerna; si bien no se predicen valores exactos, sí se hace en un intervalo de valores muy cercano, prácticamente las curvas predichas por ambos modelos son las mismas, independiente de la condición inicial que se haya fijado, lo que comprueba que la serie de consideraciones hechas en la sección 5.1-1 para homologar ambos modelos son las correctas.

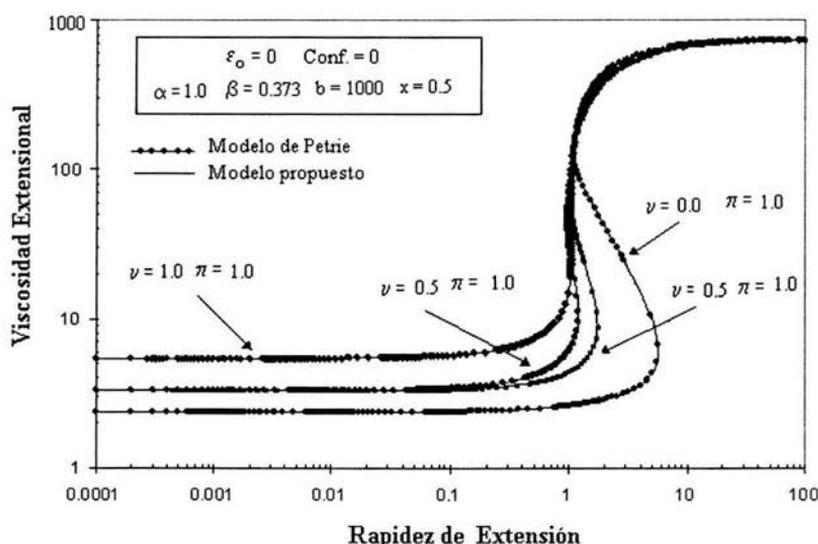


Fig. 6.3-1. Efecto de las condiciones iniciales en el modelo propuesto resuelto con ( $\varepsilon_0 = 0$  y Conf. = 0) y el modelo de Petrie.

El efecto de la presencia de la ineficiencia de rotación o ineficiencia de deformación sin considerar anisotropía, puede observarse en la Fig. 6.3-2 ( $\varepsilon_0=1$ , Conf.=0).

Al inicio de la formación de cada filamento, a valores bajos de rapidez de extensión, ahora las mancuernas tiene la posibilidad de girar con mayor o menor posibilidad, dependiendo de su configuración inicial, esto en gran medida propicia una menor interacción de éstas con el disolvente, de aquí que comparativamente hablando con el caso completamente isotrópico ( $\varepsilon_0 = 0$  y Conf. =0), deben asignarse mayor cantidad de filamentos con fuerzas inductoras mayores, para poder alcanzar la rapidez de extensión súbita.

Si por ejemplo se considera, para fines de comparación, el filamento cuyas condiciones iniciales están determinadas por ( $\nu=0$ ,  $\pi=0.5$ ), para el caso isotrópico dado en la Fig.6.3-1, se observa que a este filamento es necesario aplicarle una fuerza inductora que genere en la mitad de su longitud una rapidez de extensión de aproximadamente 6, mientras que para el caso con ineficiencia de rotación y sin efecto de la configuración ( $\varepsilon_0 = 1$  y Conf. =0), se deben desarrollar valores de rapidez de extensión cinco veces más grandes

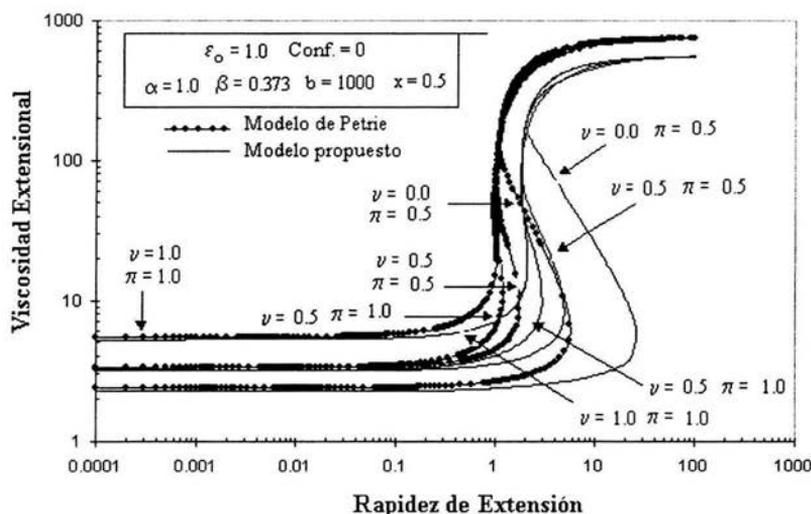


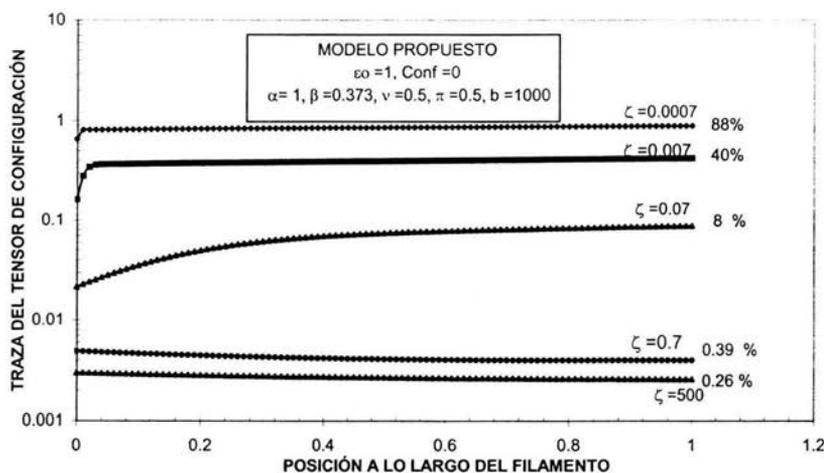
Fig. 6.3-2. Efecto de las condiciones iniciales en el modelo propuesto resuelto con ( $\varepsilon_0 = 1$  y conf=0) y el modelo de Petrie

De aquí se puede concluir que en la serie de filamentos que comprenden la primera zona de viscosidad constante, el papel que juega el concepto de ineficiencia de rotación es el de justificar la necesidad de aplicar fuerzas inductoras mayores en comparación al modelo isotrópico, antes de registrar incrementos en valores de viscosidad por efectos de extensión de la mancuerna.

Del anterior análisis necesariamente surge este par de preguntas, ¿Que dimensiones alcanza la mancuerna en esta zona? y ¿Qué comportamiento muestra la mancuerna en esta zona?

la respuesta a ellas se encuentra en la Fig. 6.3-3 que corresponde a un estudio de la traza del tensor de configuraciones respecto a la posición a lo largo del filamento.

En ella puede observarse cómo a valores de parámetros de fuerza inversa grandes, de 0.7 y hasta 500, la traza del tensor de configuración tiene cambios poco significativos a lo largo de todo el filamento, por lo que se puede concluir que en la zona newtoniana de baja rapidez de extensión de la Fig.6.3-2, la mancuerna que compone cada filamento, conserva su configuración inicial, prácticamente hasta iniciar su proceso de extensión cuando se haya adquirido el valor de la rapidez de extensión súbita.

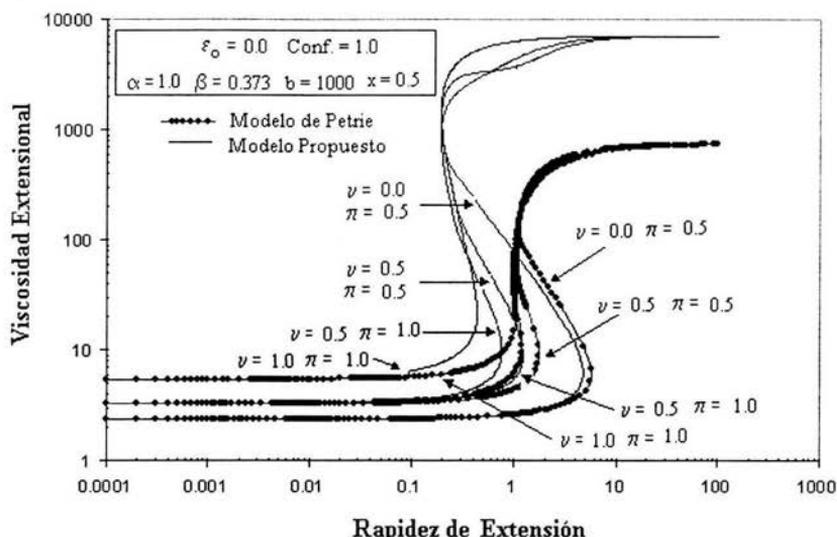


**Fig.6.3-3.** Comportamiento de la traza del tensor de configuración a diferentes parámetros de extensión finita para el modelo propuesto caso ( $\varepsilon_0 = 1$  y conf.=0)

Al iniciar el periodo de extensión, la mancuerna de cada uno de los diferentes filamentos, continua girando sólo que lo debe hacer con mayor dificultad a medida que su longitud se incrementa.

En esta solución particular del modelo propuesto, no se considera la influencia de la configuración, esto quiere decir que la variabilidad del coeficiente de fricción dado por la Ec.4.13 se reduce a la que se tendría si una mancuerna de forma esférica en todo momento interactuara con el disolvente, a pesar de que se extiende y gira. Esta condición explica el comportamiento en la segunda zona de viscosidad constante en la que a pesar de que hay ineficiencia de rotación, el valor de la viscosidad extensional es igual al que se presenta en la misma zona en el caso isotrópico dado en la Fig.6.3-2. Desde luego este es un caso ideal, pero ha tenido como objetivo poner de manifiesto el efecto individual de la ineficiencia de rotación en la formación de un filamento. A continuación se analizará la contraparte en donde no hay manifestación de la ineficiencia de rotación en un filamento que presenta anisotropía, para esto se resolverá el modelo propuesto haciendo  $\varepsilon_0 = 0$  y conf. = 1.

Si se resuelve el modelo propuesto con  $\varepsilon_o = 0$  y  $\text{conf.} = 1$ , el análisis centra la atención en la interacción de la mancuerna con el disolvente considerando un coeficiente de fricción anisotrópico dependiente de la configuración dado por la Ec.4.13, sólo que la mancuerna no presenta rotación en ningún momento de su trayectoria de extensión, este caso se presenta en la Fig 6.3-4.



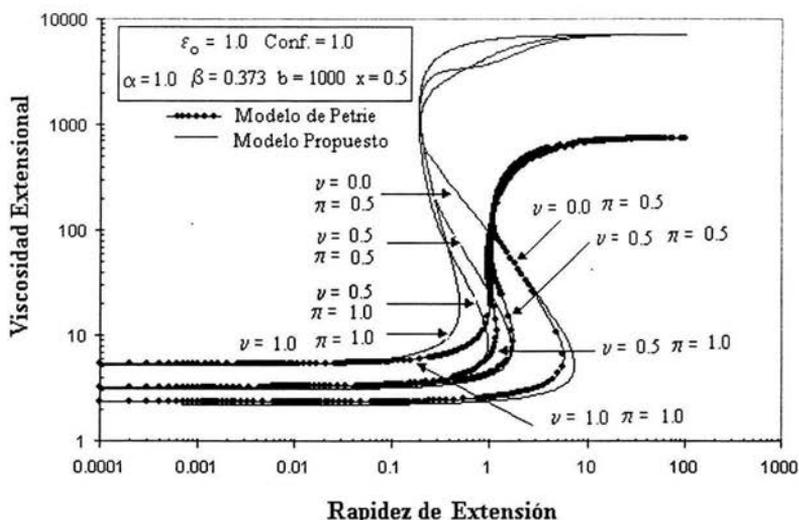
**Fig. 6.3-4.** Efecto de las condiciones iniciales en el modelo propuesto resuelto con ( $\varepsilon_o = 0$  y  $\text{conf.} = 1$ ) y el modelo de Petrie

Se puede observar cómo en la zona newtoniana inferior los valores de viscosidad predichos por ambos modelos discrepan muy poco en su valor; sin embargo las magnitudes de la rapidez de extensión súbita para cada uno de los diferentes casos de configuración inicial estudiados, presentan un ligero desplazamiento hacia la izquierda en relación al caso isotrópico, la razón de esto es, que por un lado, la presencia de anisotropía, que describe una mayor interacción de la mancuerna con el disolvente, junto a la ausencia de rotación de ésta, ocasionan que la fuerza aplicada para formar cada uno de los diferentes filamentos sea empleada únicamente en extender a la mancuerna, ocasionando con esto una aparición de la rapidez de extensión súbita antes que para el caso isotrópico.

Sin embargo, la mayor manifestación de este efecto está en la magnitud que alcanza la zona no newtoniana, que para este caso anisotrópico resulta ser de 10 veces más grande que para el caso isotrópico

Es importante mencionar que los dos casos analizados anteriormente ( $\varepsilon_o = 1$  y  $\text{Conf.} = 0$ ) y ( $\varepsilon_o = 0$  y  $\text{Conf.} = 1$ ), han tenido por objeto describir el efecto individual que tienen por un lado

la ineficiencia de rotación y por el otro la anisotropía, sobre la predicción del comportamiento de la viscosidad con la rapidez de extensión. No obstante cada uno de estos casos particulares no son representativos de un comportamiento real de una mancuerna en un disolvente en un flujo extensional, ya que no se presentan aislados sino de una manera simultánea, en todo caso para hacer una descripción realista es necesario resolver el modelo con ( $\varepsilon_o = 1$  y conf. =1). Los resultados numéricos para este caso pueden observarse en la Fig.6.3-5.



**Fig. 6.3-5.** Efecto de las condiciones iniciales en el modelo propuesto resuelto con ( $\varepsilon_o = 1$  y conf. =1) y el modelo de Petrie

Resulta importante observar cómo es que la serie de filamentos formados bajo condiciones de ( $\varepsilon_o = 1$  y Conf =1) que constituyen la zona de viscosidad constante inferior, reproducen el mismo comportamiento y magnitud de la viscosidad que para el caso resuelto con ( $\varepsilon_o = 0$  y Conf. =0).

Si se parte de la serie de análisis que se han llevado a cabo en los casos anteriores, en donde se ha dado por hecho que en esta zona la presencia de la ineficiencia de extensión no se presenta o en todo caso es muy pequeña, dado que la mancuerna que compone cada uno de los filamentos, prácticamente no se desdobra a lo largo de todo el filamento, explica el porqué de este comportamiento.

Centrando ahora la atención en la zona donde justamente inicia la extensión de la mancuerna, el concepto de ineficiencia de rotación y anisotropía es en donde empieza a tener efecto. Aquí la mancuerna cambia constantemente de forma modificando en todo momento la configuración con la que ha iniciado este periodo de extensión tal que el coeficiente de fricción dado por la ecuación 4.12 cambia puntualmente a lo largo del filamento, y más aún a medida que la mancuerna se desdobra su giro es más difícil manifestándose de esta manera la ineficiencia de extensión. Esta situación que describe un contacto más íntimo entre la mancuerna y el disolvente hace que la disolución manifieste valores de viscosidad similares a

las que predice el modelo de Petrie a longitudes del filamento menores, o bien, se requieran la elaboración de una mayor cantidad de filamentos tal que permitan alcanzar la longitud máxima de la mancuerna, y poder generar la segunda zona newtoniana. Desde luego esto implica una mayor interacción de la mancuerna con el disolvente y por lo tanto valores de viscosidad más altos, tal y como se muestra en la Fig.6.3-5, en donde se observa que el valor de la viscosidad en la segunda zona newtoniana predicho por el modelo propuesto resulta aproximadamente 10 veces mayor que el calculado por modelo de Petrie estimado en la misma zona.

#### 6.4 EFECTO DE LAS CONDICIONES INICIALES EN LA VISCOSIDAD DE HILATURA (SPINNING VISCOSITY)

El estudio del efecto de las condiciones iniciales tal y como se ha hecho en el apartado anterior, muestra un inconveniente que a simple vista puede no ser detectado y en su caso llevar a cabo conclusiones erróneas si antes no se ha analizado el comportamiento de cada uno de los filamentos de forma individual.

Desde el punto de vista numérico, una vez que se han fijado las condiciones iniciales de esfuerzo,  $\nu$  y  $\pi$ , a las que se encuentra la mancuerna, resulta sencillo evaluar el valor de las configuraciones iniciales y resolver numéricamente cualquiera de los dos modelos teóricos estudiados y evaluar la viscosidad de extensión y rapidez de extensión en la mitad de cuantos filamentos sean necesarios para construir una curva completa como las construidas en la sección 6.3. Sin embargo, si se centra la atención en el comportamiento individual de un pequeño grupo de filamentos en donde cada uno de ellos se les impone una condición inicial diferente, pero todos se forman con una fuerza inductora pequeña, se encuentra con un comportamiento de la viscosidad de hilatura respecto a la posición en el filamento como la que se muestra en la Fig.6.4-1.

La curva formada con  $\nu=0$  y  $\pi=0$  corresponde a una condición ideal en donde las mancuernas que componen filamentos, se encuentran en condiciones de equilibrio y libre de cualquier esfuerzo externo justo al inicio de la etapa de extensión. Esta condición configuracional genera el valor de viscosidad inicial más bajo justo al momento de acoplar la mancuerna a la corriente de flujo.

Sin importar qué tanta posibilidad de extensión tenga el filamento, la mancuerna en todo momento será susceptible de ser extendida dado que la fuerza hidrodinámica producto de la interacción de ésta con el disolvente superará la fuerza interna de la mancuerna, provocando un incremento de la viscosidad a medida que se desarrolla el filamento.

Si ahora se examina a la serie de filamentos que de alguna manera reflejen una condición de esfuerzos inicial alejada del equilibrio como lo muestran las curvas con  $\nu=0.5$  y  $\pi=0.5$  o  $\nu=0.5$  y  $\pi=1.0$ , se observa en los resultados numéricos un decremento de la viscosidad a medida que crece el filamento, la interpretación de esto evidentemente está relacionado con una competencia entre la fuerza intramolecular de la mancuerna que resulta ser mayor a la fuerza hidrodinámica, indicando que la corriente de flujo prácticamente es incapaz de desdoblarse la mancuerna y en todo caso la fuerza que se ocupa gran parte de ella se disipa en hacer rotar a la mancuerna.

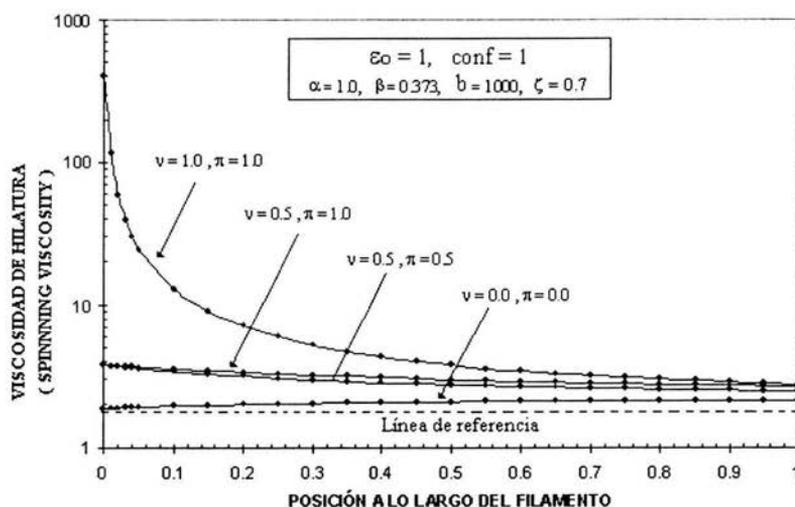


Fig.6.4-1. Efecto de las condiciones iniciales empleando el modelo propuesto con un filamento formado con una fuerza inductora pequeña.

Este problema es mucho más notorio en la curva con  $\nu=1.0$  y  $\pi=1.0$  que corresponde a la condición de tensión máxima a la que puede iniciar una mancuerna en donde el descenso del valor de la viscosidad de extensión es mucho más marcado que en los dos casos anteriores, tal pareciera que la mancuerna con una fuerza intramolecular mayor que la fuerza hidrodinámica, en lugar de incrementar su longitud, es propensa a adquirir configuraciones más cercanas al equilibrio tendientes a igualar ambas fuerzas, trayendo como consecuencia una disminución gradual de la viscosidad.

Una pregunta obligada aquí, lo constituye el hecho de la existencia o no de un filamento en tales condiciones, mas aún si hay evidencia física de que ciertos filamentos presentan disminución de la viscosidad a medida que son extendidos (17) (tensión thinning).

La respuesta es incierta, lo que si es un hecho es que el modelo de la mancuerna parte de una hipótesis en el que el incremento de la viscosidad de extensión de una disolución es consecuencia del grado de interacción entre la mancuerna y el disolvente dando por hecho que la fuerza hidrodinámica siempre es superior a la fuerza interna de la mancuerna, sin embargo como se ha mostrado en la Fig 6.4-1, numéricamente esta relación puede invertirse arrojando resultados teóricos que de alguna manera explican el descenso de la viscosidad en filamentos obtenidos a nivel laboratorio (Experimentos reales), lo que evidentemente es cierto, es que se necesita hacer investigación al respecto y esta inversión del dominio de las fuerzas es un buen punto de partida

No se intenta justificar aquí la razón por la cual la mancuerna se encuentra en tal o cual condición de esfuerzo al inicio de la experimentación, sin embargo al especificar por el lado de la mancuerna los parámetros  $\nu$  y  $\pi$  y por el lado del la corriente de flujo el parámetro de fuerza interna  $\zeta$ , se ha intentado plasmar el efecto que tiene en el comportamiento de la

viscosidad una probable mala selección de estos parámetros, que en estudios de viscosidad extensional (recordar que en este tipo de estudios la viscosidad se estima a la mitad del filamento), pueden llevar a conclusiones erróneas dado que las variables reológicas que seleccionan a la mitad del filamento no permiten percatarse de la problemática anteriormente expuesta.

## 6.5 EFECTO DEL PARÁMETRO DE EXTENSIÓN FINITA

Dentro de la solución numérica de los dos modelos estudiados deben especificarse parámetros que permiten definir las características viscoelásticas del sistema de flujo que se estudia, uno de ellos lo es el parámetro de extensión finita  $b$ .

Para entender la manera en que interviene este parámetro es necesario considerar primero el tiempo de relajamiento  $\lambda$  que presenta la solución viscoelástica durante el proceso de formación del filamento, este término se puede expresar como:

$$\lambda = \frac{\zeta_o}{4H} \quad 6.3$$

Si el coeficiente de fricción  $\zeta_o$  da la magnitud de la interacción entre el disolvente y la mancuerna a medida que ésta se extiende, y el módulo de Hooke,  $H$ , está asociado con la facilidad de extender el resorte que compone a la mancuerna, claramente podrá entenderse que  $\lambda$  es un tiempo característico asociado a mancuernas elásticas (9) que evalúa la competencia entre las fuerzas hidrodinámicas que tienen por objeto extender, orientar y ordenar a las mancuernas en la dirección de la corriente de flujo, con las fuerzas elásticas intramoleculares representadas por el resorte cuya función es contraer o evitar el proceso de extensión de la mancuerna.

Por otro lado se puede definir otro tiempo característico  $\theta$ , asociado a mancuernas rígidas o mancuernas elásticas completamente extendidas (9,10,19,24), dado por la siguiente relación.

$$\theta = \frac{L^2 \zeta_o}{12kT} \quad 6.4$$

En esta expresión el numerador estima el grado de interacción entre la mancuerna y el disolvente cuando ésta es de características rígidas o siendo elástica se encuentra completamente extendida, mientras que el denominador evalúa la magnitud de la influencia de las fuerzas brownianas a medida que la mancuerna adquiere configuraciones extendidas.

Entonces,  $\theta$  es un tiempo característico que cuantifica la competencia entre las fuerzas hidrodinámicas entre la mancuerna y el disolvente, siendo ésta de naturaleza rígida y la fuerza browniana cuya manifestación se caracteriza por promover desorden en la orientación que ha adquirido la mancuerna por la acción de la corriente de flujo.

La relación entre  $\theta$  y  $\lambda$ , genera finalmente el concepto del parámetro  $b$  dado por:

$$b = \frac{3\theta}{\lambda} = \frac{nHL^2}{G} = \frac{HL^2}{kT} \quad 6.5$$

Del cual se concluye que  $b$  es un tiempo adimensional cuya intención es definir el grado de flexibilidad que tiene una mancuerna en estudio.

Un valor alto de  $b$ , será indicativo de una mancuerna de características rígidas, la cual según la Ec. 6.5 puede alcanzarse con una alta concentración de mancuernas, un valor alto de la constante de Hooke o una mancuerna aunque elástica muy cercana a su extensión máxima.

Por otro lado, un valor bajo de  $b$  indicará una mancuerna de características más flexibles que rígidas, que es fácil de extender, en la que predomina la presencia de fuerzas brownianas representado por el término  $G$  en la Ec. 6.5, por encima de las fuerzas elásticas.

Otra interpretación del parámetro de extensión finita  $b$ , es la que propone Mackay y Petrie (23) y que ha sido empleada frecuentemente en la deducción del modelo propuesto, esta expresión permite relacionar todas las características viscoelásticas descritas anteriormente con un parámetro de tipo molecular como lo es el número de subunidades estadísticas  $N$

$$b = \frac{nHL^2}{G} = \frac{HL^2}{kT} = 3(N-1) \quad 6.6$$

$N-1$  es proporcional al peso molecular de la molécula de polímero, por lo que el parámetro  $b$  también lo es y puede concluirse que en su valor, además de especificarse propiedades viscoelásticas de la disolución, también está incluido el tamaño de la molécula.

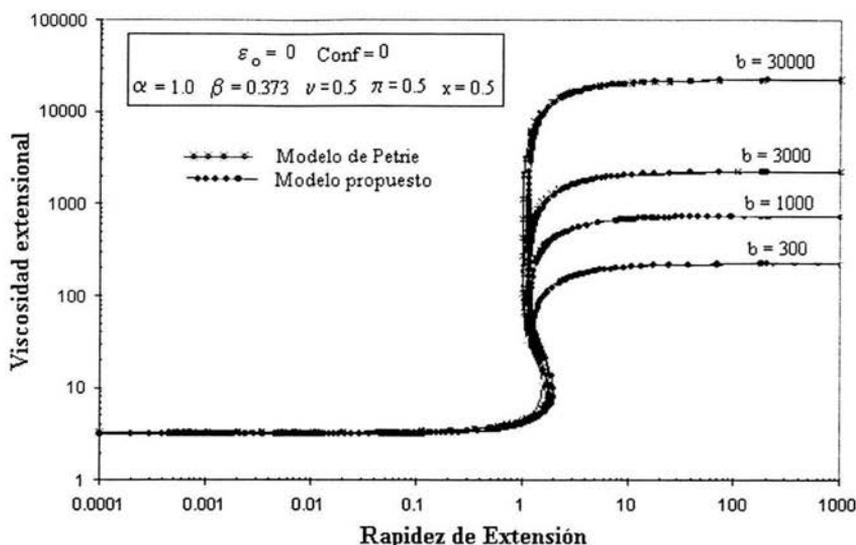
En la Fig. 6.5-1 se presentan las predicciones comparativas entre el modelo de Petrie y el modelo propuesto, para el caso donde no se considera ineficiencia de rotación de la mancuerna ni la presencia de anisotropía

En la zona de baja rapidez de extensión, cada una de las mancuernas en su condición inicial sufre arrastre y orientación por parte del disolvente, como se vio en el punto anterior aunque ésta experimenta una ligera extensión. La manifestación de la flexibilidad de la mancuerna en esta zona no es determinante en el valor de la viscosidad que se predice, de hecho puede observarse que a diferentes valores del parámetro de extensión finita  $b$  todas las mancuernas exhiben un mismo valor de viscosidad a cero rapidez de deformación cercano a tres.

El efecto elástico de la mancuerna puede observarse en la zona de extensión súbita y la zona de viscosidad constante superior; en el grupo de curvas de la Fig.6.5-1, se ha representado el comportamiento de varias mancuernas para diferentes valores de  $b$ ; la predicción de viscosidad posterior a la rapidez de extensión súbita es prácticamente la misma entre ambos modelos y puede notarse cómo disoluciones con mancuernas más rígidas con valores de  $b$  mayores, adquieren valores de viscosidad en la segunda zona newtoniana más altos, desde luego, para lograr esto, se requiere que a medida que el valor de  $b$  crece, la fuerza requerida para formar cada uno de los filamentos sea mayor.

Otro punto de interés lo es sin duda la independencia del valor de rapidez de extensión súbita del parámetro  $b$ , esto indica que independientemente del grado de flexibilidad de la mancuerna, la disolución en estudio siempre mostrará el mismo valor de rapidez de extensión súbita, esto puede atribuirse desde luego a la naturaleza diluida de la disolución.

Será importante analizar este efecto con el modelo propuesto para determinar si la anisotropía e ineficiencia de rotación afectan este punto en particular.



**Fig. 6.5-1.** Efecto del parámetro de extensión finita en la solución del modelo propuesto para el caso ( $\varepsilon_0 = 0$  y  $\text{conf.} = 0$ ) y el modelo de Petrie

La ineficiencia de rotación y anisotropía son dos efectos que toman en cuenta una mayor interacción de la mancuerna con el disolvente, por lo que deben de repercutir en el valor de la viscosidad.

En la Fig. 6.5-2 se ha representado el comportamiento de las mancuernas con las mismas características elásticas a las consideradas en la Fig. 6.5-1 de donde se pueden hacer las siguientes observaciones:

La predicción de viscosidades en la primera zona newtoniana es exactamente la misma, entre los dos modelos estudiados, esto es debido a que el efecto de la anisotropía e ineficiencia de rotación no tiene efecto directo en el valor de la viscosidad en esta zona, como fue analizado debidamente en el punto anterior.

La naturaleza elástica de cada una de las mancuernas en presencia de anisotropía e ineficiencia de rotación puede observarse en las dos regiones posteriores a la aparición de rapidez de extensión súbita en la Fig. 6.5-2, en ella, se comprueba que entre más rígida sea la mancuerna o con valores de  $b$  más altos, la diferencia entre el caso anisotrópico respecto al isotrópico, se hace más notable, por ejemplo, para el caso de una mancuerna con  $b = 30,000$ , el modelo anisotrópico predice valores de viscosidad extensional en la segunda zona newtoniana, hasta 23 veces más alto, que para el caso isotrópico, mientras que para mancuernas menos rígidas, con valores de  $b = 300$ , la discrepancia entre los dos casos resulta ser de aproximadamente 8 veces más grande para el caso anisotrópico que para el caso isotrópico.

Sin embargo el valor de rapidez de extensión súbita resulta ser exactamente igual en el caso isotrópico que en el anisotrópico, con un valor de aproximadamente de dos, la razón de esto es

que éste segundo, caso sólo se manifiesta después haber alcanzado el valor de la rapidez de extensión súbita.

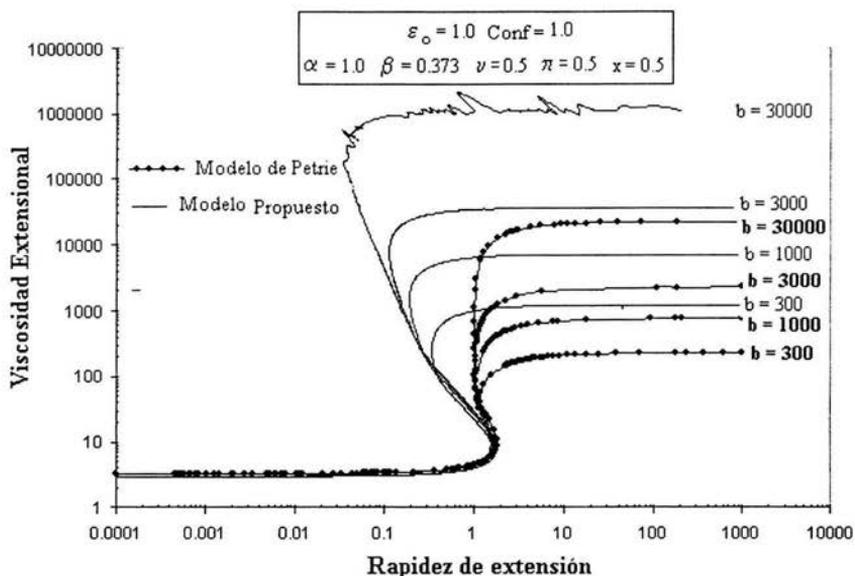


Fig.6.5-2 . Efecto del parámetro de extensión finita en la solución del modelo propuesto para el caso ( $\varepsilon_0=1$  y  $\text{conf}=1$ ) y el modelo de Petrie

## 6.6 EFECTO DE LA FRACCIÓN VISCOSIDAD

El término  $\beta$  o fracción viscosidad es otro parámetro que es necesario definir para poder especificar las propiedades físicas de la solución en estudio.

Además de establecer las propiedades viscoelásticas de la mancuerna dentro del entorno de lo que significa el término  $b$  analizado en la sección anterior, debe indicarse también la concentración del polímero que forma la solución la cual, en este modelo, está representada por la fracción viscosidad  $\beta$  dada por :

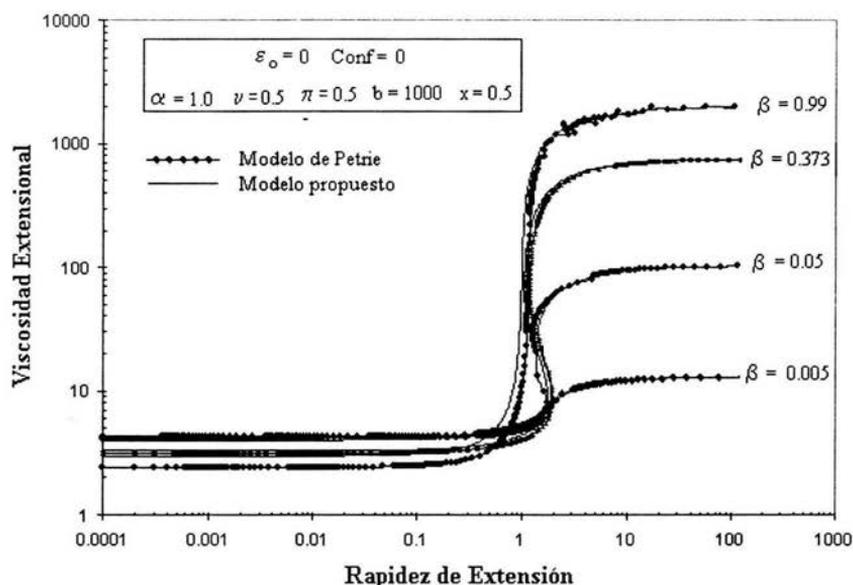
$$\beta = \frac{\eta_p}{\eta_p + \eta_s} = \frac{\eta_p}{\eta} \quad 6.7$$

De esta definición nace una interrogante en el sentido de ¿cómo es que se debe especificar este término, que resulta estar en función de la viscosidad de la solución  $\eta$ , que precisamente se pretende estudiar?, la respuesta radica en la intención con que ésta sea definida. Si se define al parámetro  $\beta$  en alguna parte del filamento, por ejemplo al inicio, éste, además de indicar estrictamente una condición reológica en ese punto, puede también interpretarse como

la contribución parcial que la masa de polímero aporta a la masa total de la solución desde el inicio de la formación del filamento, es decir específica su concentración

En la Fig. 6.5-1 se muestra comparativamente las predicciones del modelo de Petrie y el modelo propuesto resuelto bajo condiciones isotrópicas ( $\varepsilon_0 = 0$ , Conf.=0), en donde se puede observar el efecto de la concentración.

En la curva inferior con  $\beta = 0.005$  que corresponde a una concentración muy baja de polímero, la influencia del disolvente de tipo newtoniano es muy notoria ya que la aparición de la zona de extensión súbita apenas es perceptible, poniendo de manifiesto la ligera viscoelasticidad de la disolución; a medida que el valor de  $\beta$  crece, la zona no newtoniana es más pronunciada debido al incremento de la viscoelasticidad por efecto de la concentración.

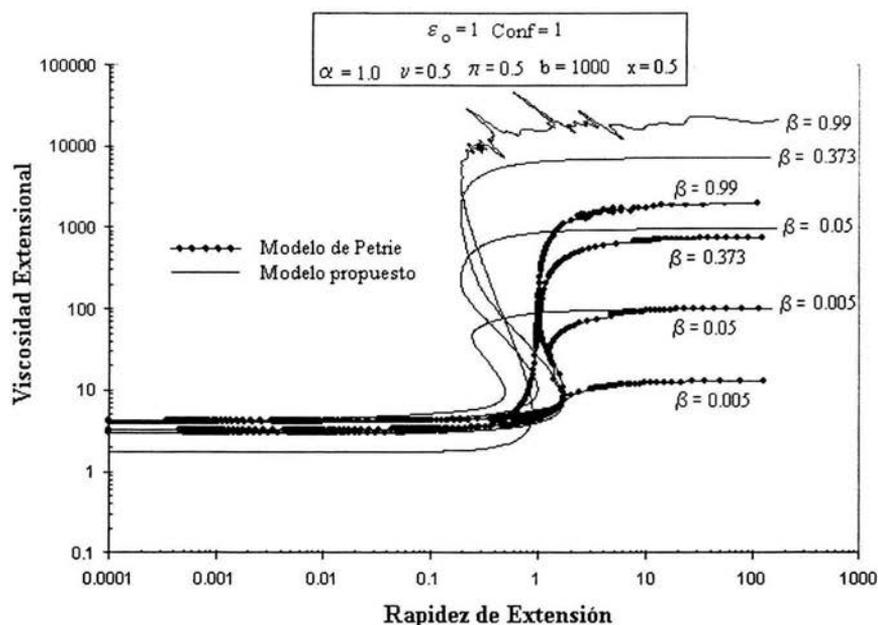


**Fig. 6.5-1.** Efecto de la concentración del polímero en el crecimiento de la viscosidad en un modelo isotrópico ( $\varepsilon_0 = 0$ , conf = 0) y el modelo de Petrie

El efecto simultáneo de la anisotropía e ineficiencia de rotación sobre el comportamiento de la viscosidad se muestra en la Fig. 6.5-2, donde se comprueba que este efecto simultáneo, es más marcado en estudios de disoluciones con diferente concentración, en esta gráfica se observan, que las predicciones de rapidez de extensión súbita con el modelo propuesto, son marcadamente inferiores en relación al modelo isotrópico empleado por Petrie, en especial, aquellas soluciones con  $\beta$  pequeñas o sea con disoluciones diluidas; sin embargo, los valores de viscosidad que corresponden a esta rapidez de extensión súbita, son más altos que para el caso isotrópico. La razón de esto, es que en el modelo propuesto se ha considerado un coeficiente de fricción dependiente de la configuración, que prevé una mayor interacción

mancuerna-disolvente, por lo que necesariamente se obtendrá más rápido una mancuerna orientada y tensionada, en relación al caso isotrópico.

El efecto de la concentración, sobre el comportamiento de la viscosidad, es muy notable entre los dos modelos estudiados, y resulta interesante que para valores de  $\beta$  iguales, la viscosidad estimada en la segunda zona newtoniana, el caso anisotrópico resulta ser 10 veces más grande que el caso isotrópico.



**Fig. 6.5-2.** Efecto de la concentración del polímero en el crecimiento de la viscosidad en un modelo anisotrópico ( $\varepsilon_0 = 1$ , conf. = 1) modelo de Petrie

## 6.6 EFECTO DEL NÚMERO DE DEBORAH

La naturaleza viscoelástica de las soluciones diluidas de polímeros, está íntimamente relacionada con el comportamiento de la solución en flujos extensionales.

Al parecer a raíz de las discusiones de la sección 6.2, las escalas de tiempo de extensión de la mancuerna y del flujo son de importancia fundamental, de aquí que es necesario abordar el tema del significado físico de dos relaciones adimensionales más importantes para el estudio de este efecto, el número de Weissenberg y el número de Deborah. La concepción del número de Weissenberg es relativamente sencilla y puede entenderse como el producto del tiempo de relajamiento de la solución  $\lambda$  por la velocidad de deformación característica del fenómeno, que en un flujo extensional corresponde a la velocidad de extensión  $\dot{E}$

$$We = \lambda \dot{E} = \lambda \left( \frac{v_o}{L} \right) \quad 6.8$$

Donde:

$v_o$  = Velocidad característica de la solución

$L$  = Longitud característica del fenómeno

Desde luego en forma particular  $v_o$  para este tipo de flujo corresponde a la velocidad inicial con que es formado el filamento y  $L$  corresponde a la longitud total del mismo. Este número adimensional, puede interpretarse (12) como la relación entre una deformación de tipo elástica de características recuperables, y una deformación de tipo viscosa de características no recuperables o irreversibles; un valor del número de Weissenberg pequeño, corresponderá esencialmente a un comportamiento viscoso, mientras que un valor alto se obtendrá un comportamiento de tipo elástico.

La concepción del número de Deborah está fundamentada esencialmente en la observación del fenómeno, sin embargo tiene la misma intención que el número de Weissenberg, que consiste en la determinación el grado de viscoelasticidad de la solución, su definición es la siguiente:

$$\alpha = \frac{\lambda}{t} \quad 6.9$$

Donde  $t$  es el tiempo característico asociado al flujo, que puede ser la duración del experimento, el tiempo de observación del flujo o el tiempo de residencia del fluido en un lugar determinado del equipo.

El tiempo de relajamiento  $\lambda$  es constante para cada solución específica y puede adquirir una diversidad de valores. Si un material presenta valores muy altos, indiscutiblemente se tratará de un material de características semejantes a las de un sólido elástico hookeano, mientras que si  $\lambda$  presenta valores muy pequeños o cercanos a cero, se tratará de un líquido viscoso. En relación a esto se han reportado en la literatura (16) valores de tiempos de relajamiento para agua de  $10^{-12}$  s, mientras que para aceites lubricantes de hasta  $10^{-6}$  s y para mezclas de polímeros fundidos a temperaturas de procesamiento, valores de hasta unos cuantos segundos. De

aquí que el número de Deborah tiene la posibilidad de definir con precisión el comportamiento de un amplio rango de materiales, entre los que, desde luego, se encuentran los materiales viscoelásticos.

En relación a este par de definiciones, se considera pertinente hacer una aclaración, en lo referente al número de Deborah, ya que si se toma la definición de este número adimensional directamente de la Tabla 5.3-1, se observa que corresponde precisamente a la definición del número de Weissenberg dada al inicio de este inciso, la razón de esto radica en que si se toma

a la relación  $\left(\frac{v_0}{L}\right)$  como el inverso del tiempo característico de observación, ambos números

adimensionales resultan ser los mismos, por lo que pueden manejarse indistintamente.

Petrie ha reportado en la Fig. 6.6-1 (9), el comportamiento de la viscosidad extensional en función de la rapidez de extensión a diferentes números de Deborah y con el fin de poder interpretar adecuadamente este grupo de curvas, se analizará la manera en que se debe llevar a cabo una experimentación para poder construir un grupo de curvas semejante.

Si se observa de la Fig.6.6-1, por ejemplo, la curva con  $\alpha=1000$ , indica que la relación entre la velocidad inicial  $v_0$  del filamento entre su longitud total  $L$  se ha fijado en un valor tal que

al multiplicarlo por el tiempo de relajamiento  $\lambda$  da un valor de 1000, la magnitud de  $\left(\frac{v_0}{L}\right)$

evalúa la rapidez de extensión que se tendría si a lo largo de todo el filamento, se mantuviera la velocidad  $v_0$ , o bien el inverso del tiempo que le tomaría a un elemento del fluido recorrer toda la longitud del filamento si el fluido siempre tuviera la velocidad  $v_0$ .

Desde luego, realmente el valor de  $\alpha$  no se conserva a lo largo de cada uno de los filamentos, que componen a cada una de las curvas mostradas en la Fig.6.6-1, ya que no se trata de un flujo homogéneo, el número de Weissenberg o el número de Deborah está cambiado puntualmente en cada filamento.

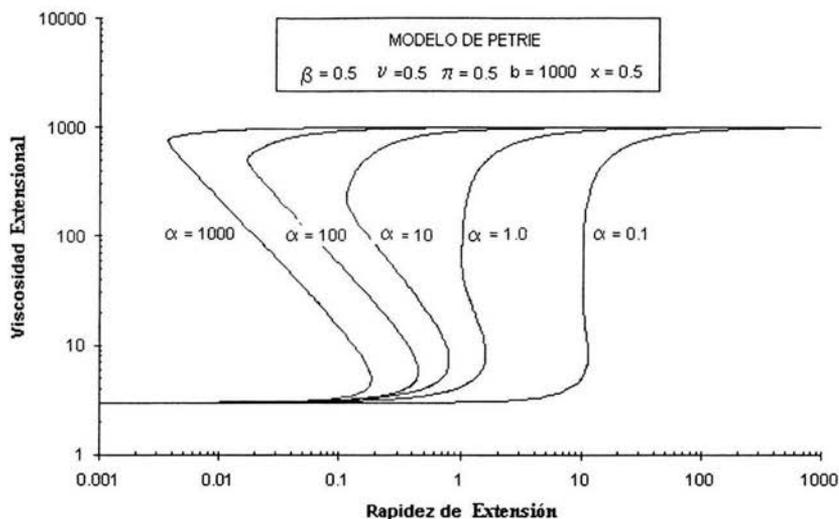
Cuando se elige en cualquiera de los dos modelos, el de Petrie o el propuesto, un valor de  $\alpha$ , se está refiriendo a la rapidez de extensión o al tiempo de observación del fenómeno, en un punto específico; en este estudio se considera al inicio del filamento.

Al observar en la Fig 6.6-1, la trayectoria de la viscosidad extensional respecto a la rapidez de extensión para la curva con  $\alpha=1000$  o cualquier otra, inmediatamente puede surgir la siguiente interrogante ¿ En dónde se advierte que el número de Deborah o Weissenberg es constante, si la rapidez de extensión crece?, la respuesta está en que no hay que olvidar que cada punto que compone a cada una de las diferentes curvas, tiene implícito un filamento en donde la viscosidad y la rapidez de extensión han sido medidas a la mitad de éste, y que cada uno de ellos ha sido formado con una fuerza inductora diferente pero en el que se ha tenido el

cuidado de que la relación  $\left(\frac{v_0}{L}\right)$  sea tal que al multiplicarlo por  $\lambda$  dé un valor de 1000 o el

valor correspondiente de  $\alpha$  que se haya seleccionado, de aquí que necesariamente un estudio

como el de la Fig.6.6-1 requiere de filamentos de diferentes relaciones  $\left(\frac{v_0}{L}\right)$  con  $\lambda$  constante.

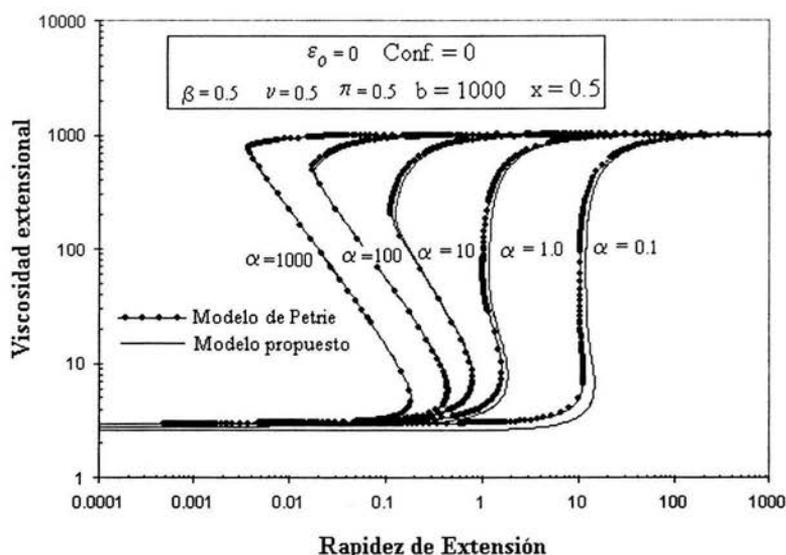


**Fig. 6.6-1** Efecto del número de Deborah en el crecimiento de la viscosidad según el modelo de Petrie

La relación  $\left(\frac{v_0}{L}\right)$ , es función de la fuerza inductora, tal que cuando ésta es aplicada, provoca una velocidad  $v_0$  determinada, por lo que el investigador debe ajustar la longitud del filamento  $L$  para poder obtener un número de Deborah requerido. Algunos investigadores prefieren realizar experimentos con filamentos de longitud constante, esto debido a posibles inestabilidades que se pueden presentar en el filamento, por lo que necesariamente deben ajustar el valor de la velocidad inicial, regulando el valor de la fuerza inductora aplicada, hasta finalmente alcanzar el valor del número de Deborah requerido, de cualquier manera que se quiera, los estudios como los reportados en la Fig.6.6-1, corresponden a una misma disolución en el que está en juego la relación  $\left(\frac{v_0}{L}\right)$ ; de aquí que no resulta una sorpresa que todas las curvas converjan en la primera y segunda zona de viscosidad constante, ya que en el caso de la primera zona, se trata de la misma disolución, con el mismo tipo de mancuerna, en la que ésta interactúa con el disolvente para formar los filamentos prácticamente en condiciones de configuración inicial iguales, mientras que en la segunda, lo hace en condiciones de extensión máxima, lo que sí resulta interesante específicamente en la zona intermedia, es la diversidad de valores de rapidez de extensión que se deben alcanzar en los filamentos formados con diferentes números de Deborah, para que estos presenten un mismo valor de viscosidad. Por ejemplo, en relación a la Fig. 6.6-1, para obtener una viscosidad de 100 estimada a la mitad de un filamento formado con un  $\alpha=1000$ , se requiere que éste presente en esa misma posición una rapidez de extensión de 0.02, mientras que para un filamento con  $\alpha=100$ , se requiere una rapidez de extensión de 0.06. La razón de esto radica en que en el primer caso, los filamentos han sido formados con una longitud menor que el segundo caso, dada la magnitud

de la fuerza aplicada, de aquí que esto explica el porqué las curvas con números de Deborah mayores alcanzan la rapidez de extensión súbita antes que las curvas con números de Deborah menores.

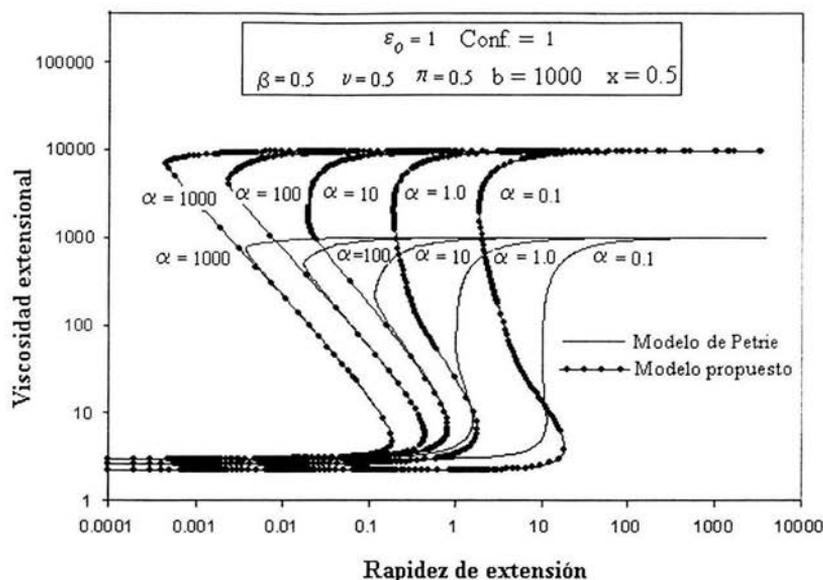
En la Fig. 6.6-2 se han representado los resultados obtenidos con el modelo de Petrie junto a los resultados del modelo propuesto resuelto bajo condiciones isotrópicas, en el que puede observarse, la notoria concordancia entre ambos modelos, sobretodo a números de Deborah altos, que corresponden a soluciones altamente viscoelásticas, sin embargo a valores pequeños de éste número o soluciones predominantemente viscosas, existe una ligera desviación de las predicciones del modelo de Petrie hacia la izquierda o zona de mayor viscoelasticidad en relación al modelo propuesto, probablemente esto es debido a que el modelo de Petrie es más sensible a la elasticidad de la solución cuando los números de Deborah tienden a cero.



**Fig. 6.6-2** Efecto del número de Deborah en el crecimiento de la viscosidad según el modelo propuesto resuelto bajo condiciones isotrópicas.

La comparación del comportamiento de los resultados obtenidos por Petrie junto a los resultados del modelo propuesto resuelto bajo condiciones anisotrópicas, se muestran en la Fig.6.6-3. En ella se demuestra que para soluciones con  $\alpha > 100$ , el comportamiento de la zona de viscosidad constante inferior y hasta donde termina la zona de expansión súbita predicha por Petrie, prácticamente son los mismos; este comportamiento trae una conclusión muy importante, en el sentido de que el modelo propuesto, bajo condiciones de números de Deborah altos, tiene una región bien definida en donde se comporta isotrópicamente.

Desde luego el efecto anisotrópico junto a la ineficiencia de rotación es muy notorio al comparar los valores de viscosidad que se alcanzan en la segunda zona newtoniana en relación a esta misma zona predicha por el modelo de Petrie, que resultan ser hasta 10 veces más grandes.



**Fig. 6.6-3** Efecto del número de Deborah en el crecimiento de la viscosidad con la rapidez de deformación según el modelo propuesto resuelto bajo condiciones anisotrópicas ( $\varepsilon_0 = 1$ , conf.=1)

Resulta ahora interesante el efecto que la anisotropía e ineficiencia de rotación ocasionan a filamentos formados con números de Deborah inferiores a 10, ahora resulta que sus respectivas zonas no newtonianas, se encuentran desplazadas más hacia la izquierda en relación a como lo hacen los filamentos predichos con el modelo de Petrie, esto quiere decir que tanto la anisotropía e ineficiencia de rotación hacen al modelo propuesto más sensible a la elasticidad de la solución cuando se forman filamentos con números de Deborah pequeños.

## CAPÍTULO 7

## SOLUCIONES ASINTÓTICAS DEL MODELO PROPUESTO A FUERZA PEQUEÑA Y FUERZA GRANDE

## 7.0 INTRODUCCIÓN

La intención del desarrollo de este capítulo es el de explorar las predicciones de la viscosidad del modelo propuesto en condiciones extremas, es decir, dada la dependencia que ha tenido hasta aquí el estudio de la viscosidad de una disolución viscoelástica ante un flujo extensional uniaxial con la fuerza aplicada, resulta conveniente investigar el comportamiento del filamento ante una fuerza inductora pequeña y grande, en el primer caso, la comprobación de la relación de Trouton es una buena opción de análisis, sin embargo como se mostrará a lo largo de este capítulo, este análisis tiene las siguientes vertientes: Efecto del número de Deborah a valores pequeños y grandes y efecto de considerar mancuernas de características hookeanas.

El estudio para el caso de una fuerza inductora grande tiene por objetivo analizar el comportamiento de la viscosidad de un material en presencia y en ausencia del disolvente. Para llevar a cabo estos análisis se empleará el método de perturbaciones regulares, resolviendo el modelo hasta primer orden cuyo procedimiento se desarrolla a continuación.

## 7.1 LÍMITE A FUERZA PEQUEÑA

Para una fuerza pequeña aplicada al filamento es factible esperar una rapidez de extensión pequeña y por lo tanto un comportamiento cercano al newtoniano

Si se define una nueva variable  $\delta$  que tendrá la característica de ser directamente proporcional a la fuerza aplicada  $F$  para formar el filamento o inversamente proporcional al parámetro de fuerza inversa  $\delta = \zeta^{-1}$ , el modelo propuesto dado por las ecuaciones:

$$\alpha u y' - \alpha u' (1 - \varepsilon)(y+z) + \frac{\Psi}{Q} y = 0 \quad 5.28$$

$$\alpha u z' - 2\alpha u' (1 - \varepsilon)y + \frac{\Psi}{Q} z = \frac{3}{(b+2)Q} \quad 5.31$$

$$\frac{\alpha u}{\zeta} = \frac{b\beta y}{1-z} + 3(1-\beta)\alpha u' \quad 5.41$$

Debe ser resuelto sujeto a las condiciones iniciales dadas por:

$$u_{(0)} = 1, \quad y_{(0)} = Y_{\text{Inicial}}, \quad z_{(0)} = Z_{\text{Inicial}} \quad 7.1$$

El análisis del comportamiento del filamento a fuerza pequeña puede abordarse considerando un problema de perturbaciones regulares, en la que las tres variables principales del modelo pueden perturbarse en términos de la variable  $\delta$  siguiendo el siguiente esquema:

$$\begin{aligned} u(x) &= u_o(x) + \delta u_1(x) + \dots \\ y(x) &= y_o(x) + \delta y_1(x) + \dots \\ z(x) &= z_o(x) + \delta z_1(x) + \dots \end{aligned} \quad 7.2$$

Para poder aplicar el grupo de ecuaciones 7.2 al modelo propuesto, es necesario escribir la relación  $\Psi/Q$  en términos de la traza  $z$  del tensor de configuración, por lo que tomando como base la ecuación 5.10 esta relación puede escribirse como :

$$\frac{\Psi}{Q} = \frac{2}{(1+Q)(1-z)} - \frac{(Q-1)}{Q^3(1+Q)} + \frac{2}{3Q(1+Q)^2} \quad 7.3$$

ya que

$$r_1r_1 + r_2r_2 + r_3r_3 = r^2 = Tr(rr) = z$$

Esta ecuación resulta complicada su manipulación matemática al intentar sustituirse directamente en el modelo matemático propuesto, sin embargo basándose en los resultados de la Fig.6.1-2, en el que se demuestra que en la formación de un filamento, bajo la acción de una fuerza pequeña, prácticamente la mancuerna no se desdobra de su condición de configuración inicial, de aquí que, se puede suponer razonablemente que la mancuerna al interactuar con la corriente de flujo, mostrará un comportamiento isotrópico y por lo tanto un coeficiente de fricción constante con un valor de  $Q = 1$ , por lo que la Ec. 7.3, se reducirá a :

$$\frac{\Psi}{Q} = \frac{1}{(1-z)} \quad 7.4$$

En donde además dada su naturaleza anisotrópica, se ha despreciado el tercer término de la derecha de la Ec.7.3. Por otro lado, como la mancuerna apenas se ve extendida, la presencia de ineficiencia de rotación, prácticamente no existe, ya que como se ha demostrado en la sección 6.2, éste es un fenómeno típico de la zona de expansión súbita, por lo que el grupo de ecuaciones que componen al modelo propuesto se debe reducir al caso isotrópico.

$$\alpha u y' - \alpha (y+z) u' + \frac{y}{1-z} = 0 \quad 7.5$$

$$\alpha u z' - 2\alpha y u' + \frac{z}{1-z} = \frac{3}{(b+2)} \quad 7.6$$

$$\frac{\alpha u}{\zeta} = \frac{b\beta y}{1-z} + 3(1-\beta)\alpha u' \quad 7.7$$

A continuación se hará un estudio de perturbaciones al modelo propuesto, a fin explorar en detalle el comportamiento del filamento a fuerza pequeña.

## 7.2 EXPRESIÓN DEL MODELO PROPUESTO EN SERIES ASINTÓTICAS A FUERZA PEQUEÑA

La aplicación del método de perturbaciones a la primera ecuación del modelo propuesto, y que corresponde a la diferencia de componentes normales, puede llevarse a cabo de una mejor manera, si se arregla la Ec.7.5 de la siguiente manera

$$\alpha u (1-z)y' - \alpha (y+z) (1-z) u' + y = 0 \quad 7.8$$

Al sustituir en la Ec.7.8, el grupo de Ecs. 7.2, se llega a :

$$\alpha(u_0 + \delta u_1)(1-z_0 - \delta z_1)(y'_0 + \delta y'_1) - \alpha [y_0 + \delta y_1 + z_0 + \delta z_1] [1-z_0 - \delta z_1] (u'_0 + \delta u'_1) + (y_0 + \delta y_1) = 0 \quad 7.9$$

Haciendo operaciones y despreciando términos de orden  $\delta^2$  y  $\delta^3$ , se llega a :

$$\begin{aligned} & \alpha u_0 (1-z_0) y'_0 - \alpha u'_0 (1-z_0) (y_0 + z_0) + \alpha \delta [u_0 (1-z_0) y'_1 + (u_1 - u_0 z_1 - u_1 z_0) y'_0] \\ & - \alpha \delta [(y_1 + z_1)(1-z_0) - z_1 (y_0 + z_0)] u'_0 + (y_0 + z_0) (1-z_0) u'_1 + \delta y_1 = 0 \end{aligned} \quad 7.10$$

De esta ecuación, que contiene términos de orden cero y orden  $\delta$ , se pueden obtener las dos aproximaciones, necesarias para el análisis de perturbaciones.

APROXIMACIÓN A ORDEN CERO

Despreciando en la Ec.7.10, términos de orden  $\delta$ , se obtiene:

$$\alpha u_0 y_0' - \alpha u_0' (y_0 + z_0) + \frac{y_0}{1 - z_0} = 0 \quad 7.11$$

APROXIMACIÓN A ORDEN  $\delta$

Despreciando en la Ec. 7.10, términos de orden cero, se obtiene

$$\alpha \left[ u_0 (1 - z_0) y_1' + (u_1 - u_0 z_1 - u_1 z_0) y_0' \right] - \alpha \left[ (y_1 + z_1)(1 - z_0) - z_1 (y_0 + z_0) \right] u_0' + (y_0 + z_0) (1 - z_0) u_1' + y_1 = 0 \quad 7.12$$

Por un procedimiento similar, las ecuaciones 7.6 y 7.7, pueden perturbarse hasta orden cero y  $\delta$ . En la Tabla 7.2-1 se proporciona un resumen de los resultados obtenidos.

La hipótesis en la que se fundamenta este análisis es suponer que al inicio de la extensión y dada la magnitud de la fuerza aplicada, la mancuerna presentará una deformación incipiente, así que se puede considerar por un lado que la velocidad adimensional al inicio del experimento es la unidad  $u_0(x) = 1$ , y por otro que la diferencia de componentes normales del tensor de configuración es cero,  $y_0(x) = 0$ , desde luego esto bajo la premisa de que en la formación del filamento al inicio se parte de una molécula en condiciones de equilibrio, mientras que la traza  $z$ , necesariamente debe satisfacer a la Ec.7.13, por lo que al sustituir en ella  $u_0(x) = 1$  y  $y_0(x) = 0$  se obtiene finalmente :

$$\alpha z_0' + \frac{z_0}{1 - z_0} = \frac{3}{b + 2} \quad 7.17$$

Cuya solución debe proporcionar el valor de la traza a orden cero.

Es necesario ahora estimar cómo es que las condiciones iniciales entran al análisis de los diferentes órdenes de aproximación que se están considerando.

Si se parte de las expresiones para evaluar las dos condiciones de configuración iniciales dadas por las Ecs. 5.47 y 5.51, y se expanden en términos de la variable de perturbación  $\delta$ , se obtiene:

$$y(0) = \delta \left( \frac{b+2}{b+5} \right) \frac{\alpha v}{b\beta} - \delta^2 \left( \frac{b+2}{b+5} \right)^2 \frac{\alpha^2 v}{b^2 \beta^2} \quad 7.18$$

y

$$z(0) = \frac{3}{b+5} + \delta \left( \frac{b+2}{b+5} \right)^2 \frac{\alpha \pi}{b\beta} + o(\delta^2) \quad 7.19$$

Aquí se puede observar cómo  $y_0(x) = 0$  es consistente con el valor a orden cero de la condición inicial dada por la ecuación 7.18 y que la solución de la Ec. 7.17 necesariamente corresponderá al valor a orden cero de la condición inicial dada por la ecuación 7.19, es decir  $z_0(x) = \frac{3}{b+5}$ , que lógicamente corresponde al valor de la condición inicial de la traza cuando se inicia el filamento con una mancuerna en condiciones de equilibrio.

Al sustituir los valores encontrados de  $u_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ , en las ecuaciones perturbadas a orden  $\delta$  dadas por las ecuaciones 7.12, 7.14 y 7.16 que se encuentran en la Tabla 7.2-1, se obtendrán las expresiones a primer orden, dadas por :

$$\alpha y_1' - \alpha u_1' z_0 + \frac{y_1}{1-z_0} = 0 \quad 7.20$$

$$\alpha z_1' + \frac{z_1}{(1-z_0)^2} = 0 \quad 7.21$$

$$3\alpha(1-\beta) u_1' + \frac{b\beta y_1}{1-z_0} = \alpha \quad 7.22$$

Este grupo de ecuaciones deben resolverse con sus respectivas condiciones iniciales a orden uno, que pueden tomarse directamente de las Ecs. 7.18 y 7.19, es decir:

$$\text{Velocidad inicial:} \quad u_1(0) = 0 \quad 7.23$$

Diferencia de componentes

$$\text{normales inicial} \quad y_1(0) = \left(\frac{b+2}{b+5}\right) \frac{\alpha v}{b\beta} \quad 7.24$$

$$\text{Traza inicial} \quad z_1(0) = \left(\frac{b+2}{b+5}\right)^2 \frac{\alpha \pi}{\beta} \quad 7.25$$

TABLA 7.2-1  
 ECUACIONES DEL MODELO PROPUESTO PERTURBADAS A ORDEN CERO Y ORDEN  $\delta$

ECUACIÓN ORIGINAL	ECUACIÓN A ORDEN CERO	ECUACIÓN A ORDEN $\delta$
$\alpha u y' - \alpha (y + z) u' + \frac{y}{1-z} = 0$ <p style="text-align: right;">Ec.7.5</p>	$\alpha u_0 y_0' - \alpha u_0' (y_0 + z_0) + \frac{y_0}{1-z_0} = 0$ <p style="text-align: right;">Ec.7.11</p>	$\alpha \left[ u_0 (1-z_0) y_1' + (u_1 - u_0 z_1 - u_1 z_0) y_0' \right] - \alpha \left[ (y_1 + z_1)(1-z_0) - z_1(y_0 + z_0) \right] u_0' + (y_0 + z_0)(1-z_0) u_1' + y_1 = 0$ <p style="text-align: right;">Ec.7.12</p>
$\alpha u z' - 2\alpha y u' + \frac{z}{1-z} = \frac{3}{(b+2)}$ <p style="text-align: right;">Ec.7.6</p>	$\alpha u_0 z_0' - 2\alpha y_0 u_0' + \frac{z_0}{1-z_0} = \frac{3}{b+2}$ <p style="text-align: right;">Ec. 7.13</p>	$\alpha \left[ (u_0 z_1' + u_1 z_0')(1-z_0) - u_0 z_0' z_1 \right] - 2\alpha \left[ (y_0 u_1' + y_1 u_0') (1-z_0) - y_0 u_0' z_1 \right] + z_1 \left( 1 + \frac{3}{b+2} \right) = 0$ <p style="text-align: right;">Ec.7.14</p>
$\frac{b \beta y}{1-z} + 3(1-\beta) \alpha u' = \frac{\alpha u}{\zeta}$ <p style="text-align: right;">Ec. 7.7</p>	$\frac{b \beta y_0}{1-z_0} + 3(1-\beta) \alpha u_0' = 0$ <p style="text-align: right;">Ec. 7.15</p>	$3(1-\beta) \alpha \left\{ u_1' - \frac{z_1 u_0'}{1-z_0} \right\} + \frac{b \beta y_1}{1-z_0} = \alpha u_0$ <p style="text-align: right;">Ec. 7.16</p>

La primera solución que se abordará es la ecuación 7.21 que corresponde a la traza del tensor de configuración.

Analizando el esquema de esta ecuación, resulta ser de la forma

$$z'(x) + p(x)z(x) = q(x) \quad 7.26$$

Cuya solución general es:

$$z(x) = e^{-\int p(x) dx} \left[ \int e^{\int p(x) dx} q(x) dx + C \right] \quad 7.27$$

Si :

$$p(x) = \frac{1}{\alpha(1-z_0)^2} \quad y \quad q(x) = 0 \quad 7.28$$

La solución se reduce a la siguiente ecuación

$$z_1(x) = e^{-p x} C \quad 7.29$$

Para evaluar la constante  $C$  es necesario saber la solución inicial en  $x=0$  de la ecuación 7.29, la cual debe corresponder a la ecuación 7.25, de donde se obtiene que:

$$C = \left( \frac{b+2}{b+5} \right)^2 \frac{\alpha \pi}{\beta} \quad 7.30$$

Para obtener la solución de la ecuación 7.21 deben sustituirse los valores de  $q(x)$ , y  $C$  dados por las Ecs. 7.28 y 7.30 en la Ec. 7.29 quedando como:

$$z_1(x) = \left[ \frac{b+2}{b+5} \right]^2 \frac{\alpha \pi}{b\beta} \exp \left[ - \left( \frac{b+5}{b+2} \right)^2 \frac{x}{\alpha} \right] \quad 7.31$$

donde se ha sustituido  $(1-z_0)^2$  por  $\left( \frac{b+2}{b+5} \right)^2$

Finalmente la expresión dada por la Ec. 7.31, corresponde a la traza del tensor de configuración resuelta a primer orden.

La sustitución de la Ec.7.20 en la 7.22, permite obtener la expresión que evalúa la variación de la diferencia de componentes normales  $y_1$  a primer orden respecto a la posición a lo largo del filamento, la cual queda como :

$$\alpha(1-\beta)y_1' + k y_1 - \frac{\alpha}{(b+5)} = 0 \quad 7.32$$

Donde

$$k = \left[ \frac{b+5(1-\beta)}{b+2} \right]$$

Cuya solución obedece al mismo esquema general dado por la ecuación 7.27

Por lo que si:

$$p(x) = \frac{[k]}{\alpha(1-\beta)} \quad y \quad q(x) = -\frac{1}{(b+5)(1-\beta)} \quad 7.33$$

La solución de la ecuación 7.32 estará dada por:

$$y(x) = e^{-\int \frac{k}{\alpha(1-\beta)} dx} \left[ \int e^{\int \frac{k}{\alpha(1-\beta)} dx} \frac{1}{(b+5)(1-\beta)} dx + C \right] \quad 7.34$$

La constante de integración puede evaluarse considerando la condición inicial dada por la Ec.7.24

$$\text{En } x=0 \quad y_1(0) = \left( \frac{b+2}{b+5} \right) \frac{\alpha v}{b\beta}$$

Por lo que el valor de la constante es

$$C = \frac{\alpha}{b+5} \left[ \frac{(b+2)v}{b\beta} - \frac{1}{k} \right] \quad 7.35$$

La cual al ser sustituida en la ecuación 7.34 y después de una integración, finalmente se obtiene:

$$y_1(x) = \left( \frac{\alpha}{(b+5)k} \right) \left\{ 1 - \exp\left( \frac{-kx}{\alpha(1-\beta)} \right) + \left( \frac{(b+2)v}{b\beta} \right) \exp\left( \frac{-kx}{\alpha(1-\beta)} \right) \right\} \quad 7.36$$

Que corresponde a la expresión perturbada de la diferencia de componentes normales del tensor de configuración a primer orden en función de la posición.

Finalmente la expresión de la variación de velocidad del filamento respecto a la posición, perturbada a primer orden  $u_1(x)$ , se puede obtener al sustituir directamente la Ec.7.36 en la Ec. 7.19 cuya expresión es

$$u_1(x) = \frac{(b+5)}{3k(b+2)} - \frac{1}{3(1-\beta)} \left[ v - \frac{b\beta}{k(b+2)} \right] \exp\left( -\frac{kx}{\alpha(1-\beta)} \right) \quad 7.37$$

La cual puede ser integrada directamente para dar

$$u_1(x) = \frac{(b+5)x}{3k(b+2)} - \frac{1}{3k} \left[ v - \frac{b\beta}{k(b+2)} \right] \left( -\frac{(1-\beta)\alpha}{k} e^{-\frac{kx}{\alpha(1-\beta)}} \right) + C \quad 7.38$$

La constante de integración puede evaluarse considerando la condición inicial dada por la Ec.7.23 , de donde se obtiene

En  $x=0$ ,  $u_1(0) = 0$

$$C = -\frac{1}{3(1-\beta)} \left\{ v - \frac{b\beta}{k(b+2)} \right\} \left[ \frac{(1-\beta)\alpha}{k} \right] \quad 7.39$$

Que al sustituirse en la ecuación 7.38, finalmente se obtiene

$$u_1(x) = \frac{(b+5)x}{3k(b+2)} - \frac{\alpha}{3k} \left[ v - \frac{b\beta}{k(b+2)} \right] \left[ 1 - \exp\left( \frac{-kx}{(1-\beta)\alpha} \right) \right] \quad 7.40$$

Que corresponde a la expresión de la velocidad del filamento perturbada a primer orden en función de la posición.

Las Ecs.7.31, 7.36 corresponden a las expresiones de la traza y de la diferencia de componentes normales del tensor de configuración perturbadas a orden uno, mientras que la Ec.7.40 corresponde a la expresión de la velocidad del filamento perturbada al mismo orden, a continuación se hará un estudio del papel que juegan estas ecuaciones en el análisis asintótico a fuerza pequeña.

## 7.2 COMPROBACIÓN DE LA RELACIÓN DE TROUTON A FUERZA PEQUEÑA

Hay una interrogante de importancia que debe ser analizada, producto de todo el análisis llevado a cabo hasta ahora, ¿Siendo el fluido de naturaleza viscoelástica y no newtoniano, que tanto realmente se puede esperar en un filamento formado con una fuerza pequeña un comportamiento newtoniano?, definitivamente la relación de Trouton discutida en la sección 2.2 juega un papel determinante.

$$\eta_E = 3\eta_o \quad 7.41$$

Si se logra demostrar que para alguna condición en un filamento formado con una fuerza pequeña, existe numéricamente una igualdad de la viscosidad de hilatura, con el producto de 3 veces el valor de la viscosidad cortante evaluada a cero rapidez de extensión se podrá decir que el filamento tendrá un comportamiento newtoniano.

Bird (3) en un estudio de flujo cortante simple empleando el modelo de la mancuerna ha obtenido una ecuación que permite hacer este tipo de análisis con el modelo propuesto, y propone que la viscosidad cortante a cero rapidez de deformación puede estimarse a partir de la siguiente relación

$$\eta_{0 \text{ Cortante}} = 1 - \beta + \frac{b\beta}{b+5} \quad 7.42$$

Ahora se debe comparar este valor con la ecuación que estima la viscosidad de hilatura en el modelo propuesto que está dada por la ecuación 3.52

$$\eta_{SP} = \frac{u}{\zeta \left( \frac{du}{dx} \right)} = \frac{u}{\zeta \dot{E}} = \frac{u}{\zeta u'} \quad 3.52$$

La cual al ser perturbada hasta orden  $\delta$  según el esquema de las Ecs. 7.2 se obtiene:

$$\eta_{SP} = \frac{1}{u_1'(x)} \quad 7.43$$

en donde el término  $u_1'(x)$ , puede ser obtenido empleando la Ec.7.37

$$\eta_{SP} = \frac{1}{\frac{(b+5)}{3K(b+2)} - \frac{1}{3(1-\beta)} \left[ v - \frac{b\beta}{K(b+2)} \right] \exp \left[ \frac{-Kx}{(1-\beta)\alpha} \right]} \quad 7.44$$

Siendo

$$k = \left[ \frac{b+5(1-\beta)}{b+2} \right]$$

Un primer intento de comprobación de la relación de Trouton consistirá en comparar el valor de la Ec.7.44, con tres veces el valor de la Ec.7.42, el cual por simple inspección se ve claramente que la igualdad no se cumple.

Ahora se estudiará el efecto que se tiene al considerar este mismo análisis con filamentos elaborados a número de Deborah pequeño.

### 7.3 ANÁLISIS A NÚMERO DE DEBORAH PEQUEÑO

Como se mencionó en la sección 6.6, el llevar a cabo una solución a diferentes números de Deborah, permite hacer un análisis con una doble vertiente, por un lado, la de estudiar la naturaleza elástica de la disolución a partir del tiempo de relajamiento  $\lambda$ , y por el otro, la de observar el efecto de la relación  $\left(\frac{v_0}{L}\right)$ , que corresponde a la rapidez de extensión con la

cual se forma el filamento.

Según la Ec.6.8 un número de Deborah pequeño es indicativo de una disolución aunque de características viscoelásticas, tiene una concentración de polímero baja, o bien se trata de un filamento con una velocidad inicial  $v_0$  muy pequeña o con una longitud muy grande.

Si el análisis que se hace, es a fuerza pequeña, con números de Deborah pequeños, necesariamente se trata de filamentos con una velocidad inicial  $v_0$  también pequeña, de aquí puede plantearse la hipótesis de que la disolución presentará un comportamiento de tipo newtoniano, al menos en las cercanías del inicio de la formación del filamento; para lograr esto se puede recurrir a la comprobación de la relación de Trouton dada por la Ec.7.41. A continuación se explorará esta condición usando el modelo propuesto.

#### ANÁLISIS A NÚMERO DE DEBORAH PEQUEÑO

La expresión de la variación de la rapidez de extensión a número de Deborah pequeño, puede obtenerse tomando el límite de la Ec. 7.37 cuando  $\alpha \rightarrow 0$

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} u_1'(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[ \frac{(b+5)}{3K(b+2)} - \frac{1}{3(1-\beta)} \left[ v - \frac{b\beta}{K(b+2)} \right] \exp \left[ \frac{-Kx}{(1-\beta)\alpha} \right] \right] \quad 7.45$$

cuya solución es:

$$u_1'(x) = \frac{(b+5)}{3K(b+2)} \quad 7.46$$

que al ser sustituida en la ecuación 7.43, se obtiene:

$$\eta_{SP} = \frac{1}{u_1'(x)} = \frac{3K(b+2)}{(b+5)} = 3 \left( 1 - \beta + \frac{b\beta}{b+5} \right) \quad 7.47$$

que al ser comparada con la ecuación 7.42 se observa que se cumple con la relación de Trouton, lo que indica, que si el filamento es formado con una fuerza inductora pequeña, pero sobre todo con un número de Deborah pequeño la solución mostrará un comportamiento newtoniano.

## 7.5 EFECTO DE LA AUSENCIA DEL DISOLVENTE

En este punto se pretende explorar una vez más la posibilidad de poder comprobar un comportamiento newtoniano de la solución bajo otra condición límite como lo es la ausencia del disolvente, por lo que la relación de Trouton una vez más juega un papel importante.

La expresión de esta relación para el caso donde no hay contribución del disolvente, puede obtenerse haciendo  $\beta = 1$ , es decir :

$$\eta_{SP} = \frac{1}{u_1'(x)} = 3\eta_0 \text{ Cor tane} = \frac{3b}{b+5} \quad 7.48$$

La intención ahora es obtener la expresión a orden  $\delta$  de la rapidez de extensión  $u_1'(x)$ , la cual finalmente permitirá la comprobación de la Ec.7.48.

Si se considera  $\beta = 1$  en la ecuación 7.22, se puede obtener con facilidad la diferencia de componentes normales a primer orden del tensor de configuración

$$y_1 = \frac{\alpha(1-z_0)}{b} \quad 7.49$$

La cual al sustituirla en la ecuación 7.20 y partiendo del hecho de que  $y_1' = 0$ , se puede obtener la expresión de la rapidez de extensión  $u_1'(x)$  a orden  $\delta$

$$u_1' = \frac{1}{\left(\frac{3}{b+5}\right)b} \quad 7.50$$

Por lo que la viscosidad de hilatura podrá evaluarse como :

$$\eta_{SP} = \frac{1}{u_1'} = \frac{3b}{(b+5)} \quad 7.51$$

Que corresponde precisamente a la relación 7.48, en donde se comprueba desde el punto de vista del análisis hecho por Petrie, la posibilidad de tener un comportamiento newtoniano de una solución viscolástica en ausencia de disolvente, únicamente a condiciones muy cercanas al inicio del filamento. Sin embargo, a raíz de ambos resultados cabe pensar que estas expresiones de viscosidad deberían estar en función de las configuraciones iniciales

$\nu$  y  $\pi$ , la interpretación de esta ausencia de debe a que el uso de estas condiciones es aplicable a una solución de polímero diluida.

## 7.6 EFECTO DE CONSIDERAR MANCUERNAS DE CARACTERÍSTICAS HOOKEANAS

Otro caso límite que puede ser explorado es el que corresponde a las mancuernas de tipo hookeano. Al momento de interactuar la mancuerna con la corriente de flujo, ésta reacciona con una fuerza en dirección contraria a como lo hace el disolvente, esta fuerza está determinada por la Ec.4.21, la cual puede ser escrita como

$$F_s = \frac{3kT}{Na^2} \left[ 1 - \left( \frac{r'}{Na} \right)^2 \right]^{-1} r' = \left[ \frac{H}{1 - \left( \frac{r'}{Na} \right)^2} \right] r' \quad 7.52$$

Donde:

$$H = \left[ \frac{3kT}{Na^2} \right] = \text{Constante de Hooke}$$

En donde puede observarse que una mancuerna que presenta una fuerza que se opone a la deformación con características hookeanas, corresponde a aquella condición en donde el denominador es igual a la unidad, es decir son aquellas mancuernas cuya extensión en un momento dado ( $r'$ ) comparada con la longitud total ( $Na$ ) es muy pequeña, ante esta condición el parámetro de extensión finita  $b$  tomará valores aproximados al infinito

$$b = \frac{3\theta}{\lambda} = \frac{nH(Na)^2}{G} = \frac{nHL^2}{G} \approx \infty \quad 7.53$$

Para obtener la expresión de la relación de Trouton para el caso de mancuernas hookeanas, debe deducirse en primera instancia la aproximación de la viscosidad cortante para este caso particular, la cual está dada por:

$$\eta_o = \lim_{b \rightarrow \infty} \left( 1 - \beta + \frac{b\beta}{b+5} \right) = 1 \quad 7.54$$

Por lo tanto, tomando como base la relación de Trouton dada por la Ec.7.41, la viscosidad de hilatura, se puede escribir como:

$$\eta_{SP} = \frac{1}{u_1} = 3\eta_o = 3 \left[ \lim_{b \rightarrow \infty} \left( 1 - \beta + \frac{b\beta}{b+5} \right) \right] = 3 \quad 7.55$$

A continuación se analizará la posibilidad de comprobar esta relación.

Para poder comprobar la Ec.7.55, es necesario emplear la Ec.7.37; de esta expresión de la constante  $k$  para el caso en que  $b$  toma valores muy grandes puede estimarse tomando el límite cuando  $b \rightarrow \infty$

$$\lim_{b \rightarrow \infty} k = \lim_{b \rightarrow \infty} \left[ \frac{b + 5(1 - \beta)}{b + 2} \right] = 1 \quad 7.56$$

Por lo que la Ec.7.37, se verá reducida a la siguiente expresión

$$u_1(x) = \frac{1}{3(1 - \beta)} \left[ (1 - \beta) - (v - \beta) \exp\left(-\frac{x}{\alpha(1 - \beta)}\right) \right] \quad 7.57$$

Por lo que la viscosidad de hilatura para el caso de mancuernas hookeanas, podrá estimarse como:

$$\eta_{SP} = \frac{1}{u_1} = \frac{3(1 - \beta)}{(1 - \beta) - (v - \beta) \exp\left(-\frac{x}{\alpha(1 - \beta)}\right)} \quad 7.58$$

En donde puede observarse de que a pesar de que esta solución particular, indica que la viscosidad está determinada por la concentración de la disolución  $\beta$ , y del estado de configuración inicial  $v$ , la relación de Trouton, puede comprobarse justamente en los inicios de la formación del filamento, cuando  $x \approx 0$ .

## 7.7 ANÁLISIS A FUERZA GRANDE

En la serie de análisis a fuerza pequeña desarrollado en la sección anterior se ha considerado que la fuerza aplicada  $\bar{F}$  es directamente proporcional a la variable de perturbación  $\delta$  y que ésta a su vez es inversamente proporcional al parámetro de fuerza inversa definido en la Tabla 5.3-1,  $\delta = \zeta^{-1}$ .

La problemática de seguir usando el mismo método radica en que el modelo propuesto dado por las ecuaciones 5.28, 5.31 y 5.41

$$\alpha u y' - \alpha u' (1 - \varepsilon)(y + z) + \frac{\Psi}{Q} y = 0 \quad 5.28$$

$$\alpha u z' - 2\alpha u' (1 - \varepsilon)y + \frac{\Psi}{Q} z = \frac{3}{(b+2)Q} \quad 5.31$$

$$\frac{\alpha u}{\zeta} = \frac{b\beta y}{1 - z} + 3(1 - \beta)\alpha u' \quad 5.41$$

presenta una rapidez de extensión  $u'$  como lo muestra la Ec. 5.41 dependiente de la posición  $y$  y que a su vez resulta ser del orden de  $\zeta^{-1}$ , una magnitud muy pequeña y dado que la fuerza ahora es grande, cabría esperar que a fuerzas grandes se presenten gradientes de extensión grandes.

Para resolver este problema es posible escalar la posición  $x$  en términos de la fuerza aplicada  $\zeta$ , definiendo una nueva posición escalada de la siguiente manera :

$$\xi = \frac{x}{\zeta} \quad 7.59$$

Ocupando esta nueva variable se puede obtener fácilmente las derivadas respecto a la nueva variable  $\xi$  de la diferencia de componentes normales y de la traza del tensor de configuración

$$y' = \frac{1}{\xi} \dot{y} \quad 7.60$$

y

$$z' = \frac{1}{\xi} \dot{z} \quad 7.61$$

Que al sustituirlas en las Ecs 5.28, 5.31 y 5.41, el modelo podrá ahora escribirse como:

$$\alpha u \dot{y} - \alpha \dot{u} (1 - \varepsilon)(y+z) + \frac{\Psi}{Q} y = 0 \quad 7.62$$

$$\alpha u \dot{z} - 2 \alpha \dot{u} (1 - \varepsilon) y + \frac{\Psi}{Q} z = \frac{3}{(b+2) Q} \quad 7.63$$

$$\frac{\alpha u}{\zeta} = \frac{b\beta y}{1-z} + 3(1-\beta) \alpha \dot{u} \quad 7.64$$

Donde las variables con un punto superior indican derivadas respecto a la nueva posición escalada  $\xi$ .

En el caso límite, donde la fuerza aplicada es grande, se presentan dos casos, que deben ser discutidos en detalle.

## CASO I

En relación a la Fig.6.3-3, se ha demostrado que un filamento formado con una fuerza inductora grande ( $0.0007 \leq \zeta \leq 0.007$ ), la mancuerna alcanza su extensión máxima en apenas una fracción de la longitud total del filamento formado.

Esta condición puede modelarse matemáticamente a partir del coeficiente de anisotropía  $Q = \sqrt{N} r$ , en donde el vector de configuración puede considerarse que ahora toma valores de  $r \approx 1$ , dependiendo de que tan grande sea la fuerza aplicada. En estas condiciones el coeficiente de anisotropía tomará un valor constante de  $Q = \sqrt{N}$ ; ante esto la Ec. 5.15, encargada de definir la relación  $\frac{\Psi}{Q}$  en el modelo propuesto, se deberá escribir como:

$$\frac{\Psi}{Q} = \frac{2}{(1-z)(1+\sqrt{N})} - \frac{(\sqrt{N}-1)}{(\sqrt{N})^3(1+\sqrt{N})} + \frac{2}{3\sqrt{N}(1+\sqrt{N})^2} \quad 7.65$$

Desde luego, dado que la fuerza aplicada impide que la mancuerna gire, el termino de ineficiencia de rotación no se presentará, entonces el modelo propuesto bajo estas condiciones deberá escribirse como:

$$\alpha u \dot{y} - \dot{u} \alpha (y+z) = -\zeta \left[ \frac{2y}{(1-z)(1+\sqrt{N})} - \frac{(\sqrt{N}-1)y}{(\sqrt{N})^3(1+\sqrt{N})} + \frac{2y}{3\sqrt{N}(1+\sqrt{N})^2} \right] \quad 7.66$$

$$\alpha u \dot{z} - 2\dot{u} \alpha y = -\zeta \left[ \frac{2z}{(1-z)(1+\sqrt{N})} - \frac{(\sqrt{N}-1)z}{(\sqrt{N})^3(1+\sqrt{N})} + \frac{2z}{3\sqrt{N}(1+\sqrt{N})^2} \right] + \frac{\zeta 3}{(b+2)\sqrt{N}} \quad 7.67$$

$$3(1-\beta)\alpha \dot{u} - \alpha u = -\zeta \frac{b\beta y}{1-z} \quad 7.68$$

A raíz de esta condición, surge una interrogante, ¿el modelo modificado dado por las Ecs. 7.66, 7.67 y 7.68, es isotrópico?, la respuesta es difícil de contestar, ya que, desde el punto de vista del coeficiente de fricción, si lo es, ya que éste permanece constante a lo largo de la formación del filamento, dado por:

$$\zeta(r^{\cdot}) = \zeta_0 \quad Q = \zeta_0 \sqrt{N} \quad 7.69$$

Sin embargo por forma, Puede no serlo, ya que la resistencia a la interacción con la corriente de flujo, de la mancuerna en condiciones de completa extensión, en la dirección axial es muy diferente a la que se tiene en la dirección radial, desde luego, si se desprecia la interacción en ésta última dirección, el comportamiento es totalmente isotrópico.

## CASO II

Sin embargo, existe otra condición; en la que la mancuerna a pesar de que sufre una expansión súbita, dada la magnitud de la fuerza aplicada, el coeficiente de fricción  $\zeta_0$ , es el que corresponde al de una interacción de la corriente del disolvente con una mancuerna en condiciones de equilibrio, con un factor de anisotropía  $Q = 1$ ; este caso es el caso que en todo momento Petrie (9) ha empleado en sus análisis.

Bajo estas circunstancias, el modelo propuesto se debe reducir, al siguiente grupo de ecuaciones:

$$\alpha u \dot{y} - \alpha(y+z)\dot{u} = -\zeta \left( \frac{y}{1-z} \right) \quad 7.70$$

$$\alpha u \dot{z} - 2\alpha y \dot{u} = -\zeta \left( \frac{z}{1-z} \right) + \zeta \left( \frac{3}{b+2} \right) \quad 7.71$$

$$3(1-\beta)\alpha \dot{u} - \alpha u - \zeta \left( \frac{b\beta y}{1-z} \right) \quad 7.72$$

De aquí surge una interrogante, ¿cual de las versiones del modelo propuesto resulta más descriptiva?, yo pienso que en definitiva la que corresponde al caso I, sin embargo, para lograr las expansiones asintóticas similares a las realizadas a fuerza pequeña, es necesario basarse en ecuaciones basadas en la idea correspondiente al caso II, por lo que la continuidad de este estudio estará basada en este caso.

El grupo de Ecs. 7.70 a 7.72, debe ser resuelto bajo las siguientes condiciones iniciales

$$u(0)=1 \quad y(0)=Y_{inicial}, \quad z(0)=Z_{inicial}$$

Al igual que en el caso de fuerza límite pequeña, se puede considerar el mismo esquema de perturbaciones dado por el grupo de ecuaciones 7.2, pero ahora dependiente de la posición escalada  $\xi$

$$\begin{aligned} u(\xi) &= u_0(\xi) + \delta u_1(\xi) + \dots \\ y(\xi) &= y_0(\xi) + \delta y_1(\xi) + \dots \\ z(\xi) &= z_0(\xi) + \delta z_1(\xi) + \dots \end{aligned} \quad 7.73$$

En la Tabla 7.7-1. se presenta un resumen de los dos diferentes órdenes a los cuales las Ecs. 7.70, 7.71, 7.72 han sido perturbadas, de donde se estudiará el comportamiento del modelo ante dos situaciones límite, como lo son la ausencia y la presencia del disolvente.

TABLA 7.7-1  
 ECUACIONES DEL MODELO PROPUESTO PERTURBADAS CON UNA FUERZA GRANDE A ORDEN CERO Y ORDEN  $\delta$

ECUACIÓN ORIGINAL	ECUACIÓN A ORDEN CERO	ECUACIÓN A ORDEN $\delta$
Ec. de la diferencia de componentes normales $\alpha u \dot{y} - \alpha \dot{u} (y+z) = -\zeta \left( \frac{y}{1-z} \right)$ <p style="text-align: right;">7.70</p>	$\alpha u_0 \dot{y}_0 - \alpha \dot{u}_0 (y_0 + z_0) = 0$ <p style="text-align: right;">7.74</p>	$\alpha \left[ (1-z_0) \left( u_1 \dot{y}_0 + u_0 \dot{y}_1 \right) - u_0 z_1 \dot{y}_0 \right] - \alpha \left[ (1-z_0) \left\{ (z_1 + y_1) \dot{u}_0 + (y_0 + z_0) \dot{u}_1 \right\} - z_1 (y_0 + z_0) \dot{u}_0 \right] = -y_0$ <p style="text-align: right;">7.75</p>
Ec. de la traza $\alpha u \dot{z} - 2\alpha \dot{u} y = -\zeta \frac{z}{1-z} + \zeta \frac{3}{b+2}$ <p style="text-align: right;">7.71</p>	$\alpha u_0 \dot{z}_0 - 2\alpha \dot{u}_0 y_0 = 0$ <p style="text-align: right;">7.76</p>	$\alpha \left[ \left( u_1 \dot{z}_0 + u_0 \dot{z}_1 \right) (1-z_0) - u_0 \dot{z}_0 z_1 \right] - 2\alpha \left[ \left( u_1 y_0 + u_0 y_1 \right) (1-z_0) - u_0 y_0 z_1 \right] + z_0 - \left( \frac{3}{b+2} \right) (1-z_0) = 0$ <p style="text-align: right;">7.77</p>
Ec. de balance de momentum $3(1-\beta)\alpha \dot{u} - \alpha u = -\zeta \frac{b\beta y}{1-z}$ <p style="text-align: right;">7.72</p>	$3\dot{u}_0 \alpha (1-\beta) - \alpha u_0 = 0$ <p style="text-align: right;">7.78</p>	$-3\alpha (1-\beta)(1-z_0) + 3\dot{u}_0 z_1 \alpha (1-\beta) + u_1 \alpha (1-z_0) - u_0 z_1 \alpha = b y_0 \beta$ <p style="text-align: right;">7.79</p>

### 7.8 EFECTO DE LA AUSENCIA Y LA PRESENCIA DEL DISOLVENTE EN LA VISCOSIDAD AL APLICAR UNA FUERZA GRANDE

Si se quiere expresar la viscosidad extensional de un filamento formado con una fuerza inductora grande necesariamente debe partirse de la Ec.3.52

$$\eta_{sp} = \frac{u}{\zeta \left( \frac{du}{dx} \right)} = \frac{u}{\zeta \dot{E}} = \frac{u}{\zeta \dot{\gamma}} \quad 3.52$$

y posteriormente perturbarla empleando el esquema de Ecs.7.73, para quedar finalmente como:

$$\eta_{sp} = \frac{u(\xi)}{\dot{u}(\xi)} \quad 7.80$$

El uso de la ecuación 7.80 es importante dado que a partir de ella se puede comprobar el comportamiento newtoniano que se presenta en la zona de alta rapidez de extensión que se ha predicho en la serie de análisis llevados a cabo en el capítulo 6.

Al respecto resulta importante considerar que una serie de autores (22,3,9) han propuesto que el valor de la viscosidad para mancuernas rígidas o aunque elásticas pero completamente extendidas, puede estimarse a partir de la siguiente relación:

$$\eta_E = 3(1 - \beta) + 2b\beta \quad 7.81$$

La cual será empleada para determinar bajo qué condición, el modelo propuesto reproduce o se acerca a esta expresión.

La primera condición en estudio corresponde al comportamiento de la viscosidad en ausencia del disolvente, la cual puede ser estudiada haciendo  $\beta=1$ , tal que al sustituir en la ecuación del balance de momentum dada por la ecuación 7.72, ésta se reduce a:

$$\alpha u(1-z) - \zeta \left( \frac{b\beta}{1-z} \right) = 0 \quad 7.82$$

Ocupando el grupo de ecuaciones de perturbación dado por las Ecs.7.73, la expresión perturbada de la Ec. 7.82 a orden cero es:

$$\alpha u_0(1-z_0) = 0 \quad 7.83$$

y a orden  $\delta$  :

$$\alpha u_1(1-z_0) - \alpha z_1 u_0 - b y_0 = 0 \quad 7.84$$

La ecuación 7.72 se satisface a orden  $\delta$  para  $u_0 \neq 0$  sólo si  $z_0=1$ , de donde se obtiene finalmente:

$$z_1 = -\frac{b y_0}{\alpha u_0} \quad 7.85$$

Teniendo en cuenta este resultado y sumado al hecho de que en la condición de una fuerza aplicada grande, la mancuerna mostrará su extensión máxima, podrá hacerse las siguientes consideraciones

$$z_1 = -\frac{b y_0}{\alpha u_0}, \quad z_0 = 1 \quad \text{y} \quad \dot{z}_0 = 0 \quad 7.86$$

Que al ser sustituidas en la ecuación en la Ec.7.77 tomada de la Tabla 7.7-1, permiten obtener la expresión de  $\dot{u}_0$

$$\dot{u}_0 = \frac{u_0}{2 b y_0^2} \quad 7.87$$

Que corresponde a la derivada de la velocidad a orden cero respecto a la posición escalada. Con la intención de obtener una expresión equivalente a la Ec.87, pero ahora para la diferencia de componentes normales del tensor de configuración, puede sustituirse el grupo de Ecs. 7.86, en la Ec.7.75 de la Tabla 7.7-1, quedando como

$$u_0 b \dot{y}_0 y_0 - \dot{u}_0 (y_0 + 1) b y_0 = -y_0 u_0 \quad 7.88$$

La cual permite la evaluación de  $\dot{y}_0$ , que corresponde a la variación de la diferencia de componentes normales respecto a la posición  $\xi$ , perturbada a orden cero, al sustituir en ella el valor de  $\dot{u}_0$  dado por la Ec. 7.87.

$$\dot{y}_0 = \frac{1 - y_0}{2 b y_0} \quad 7.89$$

La expresión de la viscosidad extensional para el caso particular donde no hay contribución del disolvente, puede obtenerse directamente de la Ec. 7.87

$$\eta_{SP} = \frac{u_0}{\dot{u}_0} = 2 b y_0^2 \quad 7.90$$

Partiendo de la consideración de que dada la magnitud de la fuerza aplicada, sólo se requiere una pequeña porción del filamento formado para que las mancuernas adquieran una configuración totalmente afin a la dirección de la corriente de flujo, se puede suponer que  $y_0 = 1$ , por lo que la Ec. 7.90 se verá modificada a :

$$\eta_{SP} = \frac{u_o}{u_o} = 2b \quad 7.91$$

Lo cual indica que la viscosidad de hilatura en ausencia de disolvente, cuando se aplica una fuerza inductora grande, únicamente está determinada, por el parámetro de extensión finito. Si ahora se desea estudiar el efecto de la presencia del disolvente en el valor de la viscosidad, será necesario obtener las ecuaciones del modelo propuesto a orden  $\delta$  dadas por las Ecs.7.75, 7.77, 7.79 de la Tabla 7.7.1, evaluadas bajo la premisa de una mancuerna completamente extendida con  $z_o = 1$ , donde se obtiene:

$$\alpha u_o \dot{y}_o z_1 - \alpha \dot{u}_o z_1 (y_o + 1) = y_o \quad 7.92$$

$$2 \alpha y_o z_1 \dot{u}_o = -1 \quad 7.93$$

$$3(1 - \beta) \alpha z_1 \dot{u}_o - \alpha z_1 u_o = b \beta y_o \quad 7.94$$

A partir de la cual se obtiene:

$$\frac{\dot{u}_o}{u} = \frac{1}{3(1 - \beta) + 2\beta b y_o^2} = \frac{\dot{y}_o}{(1 + 2y_o)(1 - y_o)} \quad 7.95$$

Por lo que la viscosidad de hilatura para el caso de una fuerza aplicada grande, en presencia del disolvente es:

$$\eta_{SP} = \frac{u_o}{u_o} = 3(1 - \beta) + 2\beta b \quad 7.96$$

Con lo que se demuestra la Ec.7.81.

De los resultados obtenidos, se desprenden las siguientes observaciones:

La predicción de la viscosidad de hilatura para el caso particular de un filamento formado con una fuerza inductora grande, se comprueba que para fluidos viscoelásticos en ausencia de disolvente, la viscosidad, únicamente es función del parámetro de extensión finito  $b$ , mientras que para filamentos en presencia de disolvente, se encuentra presente el parámetro  $\beta$ , lo que permite la comprobación 7.81, que confirma la existencia de la segunda zona newtoniana, en la serie de graficas obtenidas y discutidas en el capítulo 6.

## CONCLUSIONES

El estudio teórico expuesto a lo largo de este trabajo ha tenido como uno de sus objetivos principales comparar dos modelos diferentes de la mancuerna desarrollados específicamente para el estudio de flujos extensionales, y en particular, el extensional uniaxial.

En la primera parte de este trabajo se abordó el análisis propuesto por Petrie, cuya intención fue la de tratar el problema de la no homogeneidad de este tipo de flujos, a partir de la estimación de la viscosidad a la mitad de una serie de filamentos formados con fuerzas inductoras diferentes. Este estudio estuvo basado en el modelo de la mancuerna que consideró una hidrodinámica de interacción mancuerna –disolvente de características isotrópicas.

Posteriormente se hizo el tratamiento teórico del modelo de la mancuerna propuesto por Phan-Thien y colaboradores (24) cuyas ideas permitieron describir la misma hidrodinámica de una manera más detallada, a partir de un modelo en el que se considera un coeficiente de fricción de características anisotrópicas, con presencia de ineficiencia de rotación por parte de la mancuerna. Sin embargo, este modelo carecía de un acoplamiento con una corriente de flujo similar al propuesto por Petrie, que impidió una comparación directa entre ambos modelos.

Esta condición dio pie a desarrollar una serie de análisis a fin de proponer las condiciones en las que ambos modelos pudieran ser homologados, de tal manera que se permitiera observar el efecto anisotrópico sobre el isotrópico que Petrie había considerado en sus estudios.

El modelo propuesto permitió cuatro soluciones particulares

- 1.- Solución isotrópica
- 2.- Solución isotrópica con ineficiencia de rotación
- 3.- Solución anisotrópica sin ineficiencia de rotación
- 4.- Solución anisotrópica con ineficiencia de rotación

El primer punto de análisis consistió en llevar a cabo una comparación término a término entre el modelo propuesto resuelto bajo condiciones isotrópicas, y el modelo empleado por Petrie, esto bajo la hipótesis de que en estas condiciones, ambos modelos deben mostrar el mismo comportamiento; de esto se observó que el modelo de la mancuerna propuesto por Phan-Thien, hacía predicciones dos veces más altas respecto al modelo empleado por Petrie; esto, se atribuyó al tipo de tensor rapidez de velocidad empleado por Phan-Thien.

De esta manera se pudo proponer las modificaciones que se requerían hacer al modelo anisotrópico, tal que se pudieran ver, mediante la comparación con los resultados de Petrie, las aportaciones que éste efecto tiene sobre el caso isotrópico.

Tanto el modelo propuesto como el empleado por Petrie, resultaron ser función de variables que pudieron ser modificadas dentro de la solución numérica, a fin de analizar el comportamiento del flujo extensional uniaxial, ante diferentes condiciones; la serie de análisis llevadas a cabo tuvo la intención de observar el comportamiento de la viscosidad extensional respecto a la rapidez de extensión en tres categorías diferentes :

- I.- Efecto de las condiciones iniciales.
- II.- Efecto de la variación de parámetros físicos.
- III.- Efecto del No. de Deborah.

En el primer efecto se estudiaron las diferentes condiciones de esfuerzo a las que puede estar sujeta una mancuerna antes de iniciar el proceso de extensión, esto con la intención de demostrar que la condición inicial a la que se encuentre la mancuerna tiene influencia directa sobre la magnitud de la viscosidad. Aquí, se encontró en ambos modelos, que aquellos filamentos cuyas mancuernas inicialmente más cercanas a la condición de equilibrio, requerían desarrollar valores de rapidez de extensión súbita mayores, sin embargo una vez mas iniciado el periodo de extensión, la magnitud del desarrollo de la zona no newtoniana y la segunda zona newtoniana no se vieron afectadas, es decir, en ambas zonas, el valor de la viscosidad extensional resultó ser independiente de las condiciones de configuración inicial.

Por otro lado, en el efecto de las diferentes condiciones iniciales en el modelo propuesto resuelto para los cuatro casos particulares, se observó lo siguiente:

1. Caso ( $\varepsilon_0 = 0$  y Conf. = 0)

Este caso correspondió a un filamento formado, cuya mancuerna presenta isotropía sin ineficiencia de rotación y equivale al modelo de Petrie. La comparación de resultados numéricos entre ambos modelos, mostró que el modelo propuesto puede reducirse al modelo de Petrie, ya que se predijeron valores exactamente iguales.

2. Caso ( $\varepsilon_0 = 1$  y Conf. = 0)

Este caso particular correspondió a un filamento cuya mancuerna presenta ineficiencia de rotación pero es independiente de la configuración. En este estudio se demostró que la ineficiencia de rotación analizada de una manera parcial, afecta principalmente a la primera zona newtoniana, ya que aquí la mancuerna rota con mucha mayor facilidad, dado su estado de configuración inicial, tal que favorece la disipación de energía proveniente de la fuerza aplicada y minoriza la interacción de ésta con la corriente de flujo, de tal manera que en relación al modelo de Petrie, se requirieron formar mayor cantidad de filamentos con fuerzas inductoras mayores, para poder alcanzar el valor de rapidez de extensión súbita.

3. Caso ( $\varepsilon_0 = 0$  y Conf. = 1)

Este caso resultó ser la contraparte del caso anterior, aquí se considera que la mancuerna aunque gira, no tiene efecto directo sobre la magnitud de la viscosidad que presenta la solución durante la formación del filamento, mientras que los cambios configuracionales en presencia de anisotropía por parte de la mancuerna son de importancia significativa. Los resultados numéricos mostraron que el efecto parcial de la anisotropía sobre el desarrollo del filamento tiene únicamente influencia sobre la manifestación de la zona no newtoniana, ya que aquí, la mancuerna experimenta la mayor parte de cambios configuracionales, tal que al considerar la interacción de ésta con la corriente del disolvente en estas condiciones, eleva el registro de la viscosidad extensional máxima en la zona no

newtoniana hasta en 4 veces en relación al caso isotropico correspondiente al modelo de Petrie.

#### 4. Caso ( $\varepsilon_0 = 1$ y Conf. = 1)

En este caso se permitió hacer la descripción de la interacción mancuerna-disolvente más completa posible, ya que aquí se contempló el efecto simultáneo de la anisotropía e ineficiencia de rotación. Por un lado la ineficiencia de rotación se manifestó primordialmente en la primera zona newtoniana, desplazando los valores de rapidez de extensión súbita a valores ligeramente mayores que las predicciones de Petrie, mientras que por el otro, la presencia de anisotropía, ocasionó predicciones de viscosidad extensional máxima en la zona no newtoniana superior, hasta 8 veces más grandes que para el caso isotrópico.

## II.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOS

La segunda categoría de análisis, tuvo por objeto, estudiar la trascendencia de dos variables físicas importantes en la descripción evolutiva del filamento, como lo son, la concentración del polímero y la naturaleza elástica de la mancuerna.

El primer caso se logró haciendo variaciones del parámetro  $\beta$  o fracción viscosidad en la solución numérica, mientras que el segundo, haciendo lo mismo con el parámetro de extensión finita  $b$ .

Los resultados numéricos obtenidos permitieron hacer tres observaciones de importancia.

1. El modelo propuesto resuelto bajo condiciones isotrópicas, reproduce prácticamente los mismos valores que el modelo de Petrie, al variar ambos parámetros  $b$  o  $\beta$
2. En cuanto al efecto de la concentración se encontró que su influencia se presenta en el desarrollo de las dos últimas zonas, para disoluciones menos concentradas, se desarrolla menos la zona no newtoniana, y se alcanzan valores de viscosidad máxima muy bajos, mostrando concordancia con un comportamiento cada vez más newtoniano; al incrementar más la concentración de mancuernas, la zona de extensión súbita dependió en gran medida del tipo de solución numérica que se le haya dado al modelo, para el caso isotrópico, se encontró que prácticamente la rapidez de extensión súbita, es la misma para una gran variedad de disoluciones, excepto para soluciones altamente concentradas ( $\beta = 0.99$ ), que resultó ser inferior que las anteriores menos concentradas, desde luego los resultados de este caso particular son inciertos ya que el modelo fue desarrollado exclusivamente para soluciones diluidas.  
Para el caso anisotrópico se observó que para soluciones cada vez más diluidas se presentaban valores de rapidez de extensión súbita menores, esto fue interpretado en términos del factor de fricción, que para el caso isotropico es constante mientras que para el caso anisotrópico es de mayor trascendencia, ya que comprueba que éste resulta ser mayor en disoluciones diluidas que en soluciones concentradas.
3. El efecto de la rigidez de la mancuerna mostró tener influencia únicamente sobre el desarrollo de la zona no newtoniana, debido a que este periodo de extensión

corresponde a la única oportunidad que tiene la mancuerna de manifestar su rigidez, ya que en las dos zonas newtonianas o bien la mancuerna se encuentra en su condición de configuración inicial, aún sin sufrir extensión, o se encuentra completamente extendida. Sin embargo se concluyó que mancuernas con diferentes grados de rigidez, disueltas a una misma concentración, exhiben valores de rapidez de extensión súbita idéntica, esto llevó a una conclusión muy importante ya que comprobó que el punto de extensión súbita que puede experimentar una mancuerna, más que debido a su rigidez, es ocasionado por el grado de interacción que pueda tener ésta con la corriente del disolvente.

### III.- EFECTO DEL NÚMERO DE DEBORAH

La tercera categoría estuvo enfocada directamente a obtener el efecto del número de Deborah sobre el comportamiento de la viscosidad extensional respecto a la rapidez de extensión.

Tomando como base la definición de este número, se encontraron dos alternativas para su estudio, la primera, desde el punto de vista de la disolución a partir de su tiempo de relajamiento, y la segunda, desde el punto de vista del tiempo de formación del filamento.

Al respecto, tanto el modelo de Petrie como el propuesto ofrecieron dos parámetros atribuidos a la disolución que inciden directamente sobre el tiempo de relajamiento, como lo son el parámetro de extensión finita y la fracción viscosidad, sin embargo; en la formulación matemática de los dos modelos teóricos en estudio, no se contempló una relación que permitiera estimar el número de Deborah a partir de la manipulación de estos dos parámetros, por lo que el análisis llevado a cabo, solo estuvo relacionado con la manipulación de la relación  $\frac{L}{v_0}$ .

De los resultados obtenidos, ambos modelos comprobaron que el número de Deborah no tiene influencia en el valor de la viscosidad extensional inicial que puede tener un filamento, siempre y cuando la disolución en estudio inicie con mancuernas con el mismo estado de configuración y se mantenga la concentración.

El efecto del número de Deborah se puso de manifiesto en el valor de la rapidez de extensión que se requiere para generar cada una de las viscosidades intermedias que componen a la zona no newtoniana, y esto se atribuyó a las dimensiones de los filamentos formados, tal que para filamentos largos con números de Deborah pequeños, se requieren valores de rapidez de extensión hasta del 200% superiores que para filamentos pequeños con números de Deborah grandes.

El efecto de la anisotropía se puso de manifiesto en los valores de viscosidad máxima alcanzada en la segunda zona newtoniana superior, que resultaron ser diez veces más altos que para el caso isotropico. Sin embargo, este efecto fue notablemente coincidente con el comportamiento isotropico en las dos primeras zonas, especialmente para filamentos con números de Deborah altos ( $100 \leq \alpha \leq 1000$ ), que corresponden a filamentos cortos.

Para filamentos largos, con números de Deborah pequeños ( $\alpha = 0.1$ ), el efecto de la ineficiencia de rotación se hizo patente con mayor claridad, ya que ocasionó un desplazamiento del valor de rapidez de extensión súbita, en relación al caso isotrópico, a valores de hasta un 100% más altos.

La manera peculiar que se propuso para análisis del comportamiento de la viscosidad extensional en este trabajo, no permitió obtener conclusiones acerca de un filamento en particular, este estudio estuvo enfocado al comportamiento de una disolución expuesta a diferentes condiciones de tensión que difícilmente se alcanzan en un solo filamento, sin embargo, en muchas ocasiones resulta de interés conocer el comportamiento de la disolución en un filamento en especial y en una posición en particular; al respecto el modelo estudiado permitió hacer un estudio del comportamiento de la viscosidad en un solo filamento generado con una fuerza pequeña y una fuerza grande.

### ANÁLISIS A FUERZA PEQUEÑA

En este primer caso la demostración de la relación de Trouton resultó de especial interés dado que es una manera de comprobar el comportamiento newtoniano de la disolución.

Para esto el modelo teórico estudiado fue resuelto usando el método de perturbaciones regulares en donde se consideraron las siguientes soluciones límite:

#### 1. SOLUCIÓN A NÚMEROS DE DEBORAH PEQUEÑOS

Este caso correspondió a aquellos filamentos formados con una relación  $L/v_0$  grande, o bien con disoluciones aunque viscoelásticas, sí muy diluidas.

Al respecto, el modelo propuesto resuelto bajo condiciones isotrópicas, logró comprobar la relación de Trouton. Este resultado ya era esperado, dada la baja concentración de mancuernas que se emplea, sin embargo, resultó interesante, el hecho de que para números de Deborah grandes, esta relación no se cumplió, lo que demostró que, aunque la disolución en estudio era diluida, para filamentos pequeños el comportamiento no newtoniano se manifiesta desde el inicio de la formación del filamento.

#### 2. SOLUCIÓN PARA EL CASO DE MANCUERNAS HOOKEANAS

El comportamiento newtoniano de una disolución también está determinado por la rigidez de la mancuerna que interactúa con el disolvente. Las mancuernas de características hookeanas presentan un caso límite de interés especial, como ya se demostró en la sección 7.6; esta condición puede representarse cuando el parámetro de extensión finita  $b$  toma valores de infinito, lo cual es debido a dos causas, la primera, dada su naturaleza elástica, la mancuerna se encuentra muy próxima a su condición de extensión máxima, o bien a mancuernas, aunque cercanas a la condición de equilibrio, éstas son de características rígidas, de tal manera que no se deforman fácilmente por la acción de la corriente de flujo, en cualquiera de los dos casos la interacción de la mancuerna con el disolvente es muy poco cambiante por lo que debería esperarse un comportamiento newtoniano y mucho más si el filamento está formado con una fuerza inductora pequeña.

Al respecto, el modelo propuesto comprobó que la relación de Trouton solo se cumple justamente en la cercanías de la formación del filamento en  $x \approx 0$ .

### 3.- SOLUCIÓN PARA EL CASO DE MANCUERNAS EN AUSENCIA DEL DISOLVENTE

En la búsqueda del comportamiento newtoniano en la zona de baja rapidez de extensión, la concentración de la disolución juega un papel importante, un caso límite por explorar corresponde al caso en donde las mancuernas se encuentran en ausencia del disolvente, por lo que el modelo propuesto, debió ser resuelto haciendo  $\beta=1$ .

Para este caso, la relación de Trouton estuvo determinada por la Ec.7.48 en la que se observó como única variable el parámetro de extensión finito.

Cabe esperar en este caso límite, un comportamiento no newtoniano, dado que únicamente se ocupa polímero para formar los filamentos; sin embargo, la solución del modelo bajo condiciones isotrópicas, logró comprobar la relación 7.48, lo que comprueba que independientemente del tipo de mancuerna que se trate, y en ausencia de disolvente, los filamentos formados con fuerzas inductoras pequeñas, la viscosidad de hilatura en las cercanías del inicio del flujo, tiene un comportamiento newtoniano.

#### ANÁLISIS A FUERZA GRANDE

Si la fuerza aplicada es grande, la mancuerna tiende a adquirir inmediatamente su configuración completamente extendida, de aquí que el comportamiento de la viscosidad de la disolución debe ser el producto de una interacción mancuerna-disolvente que no cambia, es decir, la disolución debe mostrar un comportamiento newtoniano.

Al respecto, el modelo propuesto permitió considerar dos casos, el primero de características isotrópicas, pero con un factor de fricción constante que corresponde al de una mancuerna completamente extendida interaccionando con la corriente de flujo, haciendo que el parámetro de anisotropía  $Q$ , tomara valores de uno.

Y el segundo, también de naturaleza isotrópica, en el que se considera que aunque la mancuerna está completamente extendida, el factor de fricción es el que corresponde al de una mancuerna en condiciones de equilibrio, para esto, este segundo caso fue el que dio mejores resultados, ya que permitió comprobar la relación que predice el comportamiento de la viscosidad de hilatura, típico de mancuernas rígidas, propuesto por Mackay y Petrie (22).

## ANEXO 1

## PROGRAMA EN MATHÉMATICA IV QUE PERMITE ESTIMAR LA VISCOSIDAD EXTENSIONAL EMPLEANDO EL MODELO DE PETRIE

```

ξ = 0.10;
b = 1000;
α = 1.0;
ν = 1;
pi = 1;

```

```

sol = NDSolve[{
  Y'[x] ==  $\frac{Y[x] + z[x]}{3 \xi (1 - \beta)} - \frac{(Y[x] + z[x]) b \beta Y[x]}{3 (1 - z[x]) \alpha u[x] (1 - \beta)} - \frac{Y[x]}{(1 - z[x]) \alpha u[x]}$ ,
  z'[x] ==  $\frac{2 Y[x]}{3 \xi (1 - \beta)} - \frac{2 (Y[x])^2 b \beta}{3 (1 - z[x]) \alpha u[x] (1 - \beta)} + \frac{3}{(b + 2) \alpha u[x]} - \frac{z[x]}{(1 - z[x]) \alpha u[x]}$ ,
  u'[x] ==  $\frac{u[x]}{\xi^3 (1 - \beta)} - \frac{b \beta Y[x]}{3 (1 - z[x]) \alpha (1 - \beta)}$ ,
  z[0] ==  $\left( \frac{3}{b + 2} + \frac{\alpha \text{pi}}{b \beta \xi} \right) \left( \frac{b + 5}{b + 2} + \frac{\alpha \text{pi}}{b \beta \xi} \right)^{-1}$ ,
  Y[0] ==  $\frac{\alpha \nu}{b \beta \xi} (1 - z[0])$ ,
  u[0] == 1}, {Y[x], z[x], u[x]}, {x, 0, 1}]
uprima[x_] =  $\frac{u[x] /. \text{sol}}{3 \xi (1 - \beta)} - \frac{b \beta Y[x] /. \text{sol}}{3 (1 - z[x] /. \text{sol}) \alpha (1 - \beta)}$ ;
η[x_] =  $\frac{u[x] /. \text{sol}}{\text{uprima}[x] \xi}$ 

```

```
Table[{x, Y[x] /. sol, z[x] /. sol, u[x] /. sol, uprima[x], η[x]}, {x, 0, 1, 0.01}] // TableForm
```

## ANEXO 2

PROGRAMA EN MATEMÁTICA IV PARA EVALUAR LA VISCOSIDAD EXTENSIONAL  
EMPLEANDO EL MODELO PROPUESTO

```

IPar1[epsφ_, conf_] := Module[{} ,
  If[conf == 1, Q := √(z[x] n), Q = 1];
  If[epsφ == 1, ε = 1 / (3 + Q^2), ε = 0];
]
Timing[t4 = {}];
Do[
Do[
{
IPar1[1, 1];
n = 333.6;
ξ = i;
β = 0.5;
α = 1000;
ν = 0.5;
pi = 0.5;
ψ :=  $\frac{2Q}{(1-z[x])(1+Q)} - \frac{(Q-1)}{Q^2(1+Q)} + \frac{2}{3(1+Q)^2}$ ;
sol = NDSolve[
{
Y'[x] ==  $-\frac{\psi}{Q} \left( \frac{Y[x]}{\alpha * u[x]} \right) + \frac{(1-\epsilon)(Y[x]+z[x])}{1-\beta} \left( \frac{1}{3\xi} - \frac{n\beta Y[x]}{\alpha(1-z[x])u[x]} \right)$ ,
z'[x] ==  $\frac{1}{nQu[x]*\alpha} - \frac{\psi}{Q} \left( \frac{z[x]}{\alpha * u[x]} \right) + \left( 2 \frac{1-\epsilon}{1-\beta} \left( \frac{Y[x]}{3*\xi} - \frac{n\beta(Y[x])^2}{\alpha(1-z[x])u[x]} \right) \right)$ ,
u'[x] ==  $\frac{1}{1-\beta} \left( \frac{u[x]}{3\xi} - \frac{n\beta Y[x]}{\alpha(1-z[x])} \right)$ ,
z[0] ==  $\left( \frac{\alpha pi}{\beta \xi} + 3 \right) / \left( 3n + 3 + \left( \frac{\alpha pi}{\beta \xi} \right) \right)$ ,
Y[0] ==  $\frac{\alpha \nu}{3n\beta \xi} (1-z[0])$ ,
u[0] == 1
}, {Y[x], z[x], u[x]}, {x, 0, 1}];
uprima[x_] =  $\frac{u[x] /. sol}{\xi 3 (1-\beta)} - \frac{n\beta Y[x] /. sol}{(1-z[x] /. sol) \alpha (1-\beta)}$ ;
η[x_] =  $\frac{u[x] /. sol}{uprima[x] \xi}$ ;
t4 = Append[t4, Flatten[{uprima[0.5], η[0.5]}]];
{i, 0.0007*10^j, 0.007*10^j, 0.0002*10^j},
{j, -2, 5, 1}
]
]
Export["C:\TESIS ALFA-5(1,1).dat", t4]

```

## BIBLIOGRAFÍA

1. Aris Rutherford  
Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluids Mechanics  
Ed. Prentice-Hall, Inc. N.J. 1962
2. Bird R.B, Armstrong R.C, Hassager O.  
Dynamics of Polimeryc Liquids, Vol. 1  
Ed. John Wiley & Sons, U.S.A., (1977)
3. Bird R.B, Armstrong R.C, Hassager O.  
Dynamics of Polimeryc Liquids, Vol. 2  
Ed. John Wiley & Sons, U.S.A., (1977)
4. Bird R.B, Stewart W.E, Lightfoot E.N  
Fenómenos de Transporte  
Ed. Reverté S.A, U.S.A.(1980)
5. B. Christiansen and W.R.Leppard  
Trans. Soc.Rheol; 18, 65-86 (1974)
6. Chávez Castellanos Angel Enrique  
Estudio del Flujo de Soluciones Concentradas de Polielectrolitos  
Tesis de Maestria UNAM ,México (1987)
7. Chávez Castellanos Angel Enrique  
Estudios Reológicos de Soluciones Diluidas de Polímeros  
Tesis Doctoral UNAM. México (1995)
8. Chávez A.E , Manero O, H.Y. Bao, R.K Gupta  
Experimental Determination of Elongational Viscosity of Polymer  
Solutions  
Appl.Mech. Rev. vol. 44. No. 11. Nov. (1991). 546-550
9. Christopher.J.S. Petrie  
Large and Small Force Limits for Spinning with FENE Dumbbell Models  
Journal Non-Newtonian Fluids Mechanics 54. (1994). 251-267
10. Christopher.J.S. Petrie and Ann Petrie  
Spinning Viscosity  
Journal Non-Newtonian fluids Mechanics 57. (1994). 83-101
11. Christopher.J.S. Petrie  
Extensional Flow a Mathematical Perspective  
Rheologica Acta vol.34. No.1, (1995).

12. Christopher J.S. Petrie  
Elongational flows  
Aspects of the Behaviour of Model Elasticoviscous Fluids  
Ed. Pitman. London. (1979)
13. D.F. James, J.H. Saringer and Welsh  
J.Rheological, 26, (1982)
14. Gupta R K and Sridhar T  
Elongational Rheometers, in Rheological Measurement  
Elsevier Science Publishers, London, 211-245 (1988)
15. Harold R. Warner Jr  
Kinetic Theory and Rheology of Dilute Suspensions of Finitely Extendible  
Dumbbells  
Ind.Eng.Chem. Fundam., Vol 11, No.3, (1972)
16. H.A. Barnes, J.F. Hutton and K.Walters  
An Introduction to Rheology  
Ed. Elsevier. New York, (1989)
17. James D.F. Walters K.  
A Critical Appraisal of Available Methods for the Measurements  
of Extentional Properties of Mobile Systems in : Collier AA (ed)  
Techniques of Reological Measurement.  
Elsevier. New York. (1994). 33-53
18. J. D. Huper ,E. Ashare and L.A. Holmes  
Trans.Soc.Rheol., 11 , (1967), 159-179
19. J.M. Rallison and E.J. Hinch  
Do we Understand the Physics in the Constitutive Equations ?  
Journal Non-Newtonian Fluids Mechanics 29, (1988), 37-55
20. J. M. Dealy  
Rheometers for Molten Plastics  
A practical Guide to Testing and Property Measurement  
Ed. Van Nostrand Reinhold. New York.(1982)
21. Laun H.M. and Münstedt H  
Elongational behavior of a LDPE melt-I. Strain Rate and Stress Dependence of  
Viscosity and Recoverable Strain in the Steady State.  
Comparison Whit Shear Data , Influence of Interfacial Tension.  
Rheological Acta, 17, (1978.), 415-425.

22. Michael.E. Mackay and Ch.J.S. Petrie  
Estimates of Apparent Elongational Viscosity Using the Fibre Spinning and  
“Pure”Methods.  
Rheologica Acta, Vol.28, No.4, (1989)
23. Michael E. Mackay and Christopher J.S. Petrie  
An Unusual Prediction Utilizing FENE-P Rheological Models in the Fibre-Spinning  
Problem  
Journal Non-Newtonian Fluids Mechanics 41, (1992), 365-375.
24. N.Phan-Thien, O. Manero and L. G. Leal  
A Study of Conformation-Dependent Friction in a Dumbbell Model for Diluted  
Solutions  
Rheologica Acta, Vol.23, No.2, (1984),151-162.
25. Pierre Gilles De Gennes  
Introduction to Polimer Dynamics  
Ed. Cambridge University Press London.(1990)
26. Ronald G. Larson  
Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions  
Butterworths Series in Chemical Engineering. U.S.A.(1987).
27. S.C.K. Chung and J.F. Stevenson  
A General Elongational Flow  
Inflation and Extension of Viscoelastic Tube  
Rheologica Acta. 14 , (1975), 832-841.