

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

***“INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR EN LA
ELECTRIFICACIÓN DE POLIETILENOS LINEALES
SOMETIDOS A EXTRUSIÓN CONTINUA: IDENTIFICACIÓN
DE DOS MECANISMOS PARA LA GENERACIÓN DE CARGA
ELÉCTRICA”***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A:

FRANCISCO RODRÍGUEZ GONZÁLEZ

**DIRECTOR DE TESIS
DR. JOSÉ PÉREZ GONZÁLEZ**



México, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Este trabajo está dedicado a la memoria de mi madre
Victoria González Ramírez

Tener amor es saber soportar; es ser bondadoso;
es no tener envidia, ni ser presumido, ni orgulloso,
ni grosero, ni egoísta; es no enojarse, ni guardar rencor;
es no alegrarse de las injusticias, si no de la verdad
Tener amor es sufrirlo todo, creerlo todo, esperarlo todo,
soportarlo todo.
El amor jamás dejara de existir [*1 Corintios 13: 6-8*].

Agradezco a Dios por todo lo que me ha ofrecido a lo largo de mi carrera profesional

Dedicatoria

A mi padre *Javier Rodríguez Hernández*, a su esposa *Antonia Caballero*
A mis hermanos *Rafael, Norma, Javier, Fernando, Ángeles* y *José Juan*
Por todo el gran cariño y apoyo que me brindan.

A mi tío *Antonio Rodríguez Hernández*
y a toda mi familia por la confianza, cariño
y paciencia que me tienen.

A mis profesores *Dr. José Pérez González* y
Dra. Lourdes A. Vega Acosta Montalban por
haber despertado en mi persona el interés por
la investigación.

Al Instituto Politécnico Nacional y a la
Universidad Nacional Autónoma de México.

Agradecimientos

Agradezco infinitamente al Dr. *José Pérez González* por la dirección de este trabajo, por la confianza brindada durante la realización de esta investigación, por su apoyo y la enorme paciencia que mostró en todo momento.

Agradezco de todo corazón al Dr. *José Pérez González* y a la Dra. *Lourdes A. Vega Acosta Montalban* el gran afecto, su motivación sus invaluable consejos y enseñanzas. Mi formación profesional ha sido el resultado del gran cúmulo de conocimientos que he recibido de ellos.

Quiero agradecer al M. en C. *Edgard Moreno García* por su apoyo en el desarrollo del software y la construcción del sistema de adquisición de datos empleado en este trabajo, así, como su valiosa amistad.

Agradezco al Dr. *Ricardo Vera Graciano*, al Dr. *José Pérez González*, al Dr. *Alfredo Maciel Cerda*, al Dr. *Antonio Sánchez Solís* y al Dr. *Ángel Enrique Chávez Castellanos* por su amable disposición para participar en la revisión y jurado de esta tesis.

Agradezco a *Benjamín M. Marín*, a *Miguel Ángel Rodríguez*, a *Isabel Pérez*, a *Verónica Sastre* y a *Daniel Jiménez* por su gran apoyo en la realización de la parte experimental de esta tesis.

Quiero agradecer a la Dra. *María del Rosario López González*, al M. en C. *Víctor Hugo Rolón Garrido*, a la M. en C. *Teresita de Jesús Guadarrama Medina*, a la M. en C. *Rosaura Flores Suárez* y a las personas pertenecientes del laboratorio de Reología del IPN por la motivación que han despertado en mi persona para salir siempre adelante hasta alcanzar mis metas. Sin olvidar su invaluable amistad.

Agradezco a mis amigos *Benjamín M. Marín*, *Isabel Pérez*, *Nicolás Fernández*, *Leticia Mendoza*, *Jocabed Martínez*, *Miguel Ángel Bautista*, *Alejandro G. García* y a *Juan Carlos Gómez* por su motivación, su inestimable amistad y por su apoyo brindado en todo momento.

Agradezco a la familia *Molinar González* y en especial a mi amigo *Juan Carlos Molinar* por su amistad, apoyo y confianza que siempre han tenido con mi persona.

Quiero agradecer al Dr. *Ricardo Vera Graciano* sus comentarios atinados que ayudaron a enriquecer el presente trabajo también, agradezco al Dr. *Germán González Santos* por sus comentarios que ayudaron a una mejor escritura de esta tesis.

Agradezco a los Drs. *Enrique Geffroy Aguilar* y *Roberto Zenit Camacho* por su afecto, su valiosa ayuda y consejos que recibí de ellos durante mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM.

Quiero agradecer a las señoras *Silva Escandón Campos*, *Sara Jiménez Cortés*, al personal del posgrado de ciencia e ingeniería de materiales Lic. *Lilia García Vázquez* y a *Griselda Pablo Trinidad* por apoyo y atención que me brindaron en todo momento durante mi estancia en el IIM-UNAM.

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la DGEP-UNAM por las becas que me otorgaron durante mis estudios de maestría.

Este proyecto se realizó en el ***Laboratorio de Reología*** de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional como parte del proyecto “*Estudio de la electrificación de polímeros fundidos*” apoyado por la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN con número de registro 2005-0479.

Índice

	<i>Página</i>
Resumen	1
Abstract	3
Introducción	4
Capítulo 1. Teoría	
1.1 Estado de esfuerzos en flujo cortante	7
1.1.1 Flujo de corte simple	8
1.2 Teoría de flujo en capilares	10
1.2.1 Fluidos newtonianos	14
1.2.2 Fluidos no newtonianos	16
1.3 Efectos que influyen en la caracterización de fluidos en reómetros de capilar	18
1.3.1 Fenómeno de deslizamiento	18
1.4 Cálculo de la velocidad de deslizamiento	20
1.5 Teoría para flujo dinámico oscilatorio	23
1.6 Teoría electrostática	25
1.7 Fenómeno de electrificación	30
1.8 Transferencia de electrones en los materiales	31
1.9 Efecto de la doble capa eléctrica	33
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Estructura de los polímeros	44
2.2 Inestabilidades y distorsiones producidas durante el flujo de polímeros fundidos	48
2.3 Eliminación de inestabilidades y distorsiones durante la extrusión de polímeros fundidos	51

2.4 Fenómeno de electrificación en polímeros fundidos	52
Capítulo 3. Desarrollo experimental	
3.1 Características de los polímeros	58
3.2 Estudio reológico de los polímeros empleados	59
3.2.1 Flujo dinámico oscilatorio	59
3.2.2 Flujo a través de capilares	60
3.3 Medidas de carga eléctrica	63
Capítulo 4. Resultados y discusión	
4.1 Estudio dinámico oscilatorio	66
4.2 Extrusión continua con y sin deslizamiento	69
4.3 Velocidad de deslizamiento	75
4.4 Medidas de carga eléctrica durante la extrusión continua	77
4.4.1 Identificación de dos mecanismos diferentes para la generación de la carga eléctrica en polímeros fundidos	77
4.4.2 Influencia de la longitud del capilar en la electrificación de polímeros fundidos	83
Capítulo 5. Conclusiones	
Conclusiones	85
Bibliografía	87
Apéndice	93

Resumen

La electrificación es el fenómeno de acumulación de carga eléctrica en un material y éste fenómeno es más evidente en materiales aislantes. En particular, muchos polímeros se pueden electrificar cuando son sometidos a fricción intensa durante su procesamiento o su uso normal. Así, la presencia de carga eléctrica atrapada en los polímeros tiene una influencia en sus propiedades de adhesión y fricción, además de que puede representar un riesgo de explosión durante su almacenamiento.

El fenómeno de electrificación en polímeros sólidos ha sido bien estudiado, pero éste ha recibido una atención limitada para el caso de los polímeros fundidos. En el presente trabajo se estudió el fenómeno de electrificación en polietilenos fundidos sometidos a extrusión continua con y sin deslizamiento. El enfoque de este trabajo es hacia la determinación de la influencia del peso molecular, de la movilidad de las macromoléculas y de la longitud del dado de extrusión en la electrificación de polietilenos lineales de baja densidad sintetizados en base a metallocenos.

Se realizó la extrusión de cuatro polímeros puros y la de estos mismos polímeros con un aditivo de baja energía superficial. Los experimentos se llevaron a cabo en un reómetro de torca a una temperatura de 200 °C. La presencia del aditivo como ayuda del proceso de extrusión promovió el deslizamiento fuerte en el dado, el cual se manifestó mediante un aumento en el flujo volumétrico, la eliminación de distorsiones y de inestabilidades de flujo en el material extrudido, así como también en la electrificación de los extrudidos. La carga eléctrica presente en los extrudidos fue medida por medio de una copa Faraday acoplada a un electrómetro. Se detectó carga eléctrica en los extrudidos para todas las condiciones de flujo. Sin embargo, la densidad de carga medida en condiciones de flujo con deslizamiento fue un orden de magnitud mayor que la correspondiente a condiciones de no deslizamiento. Este resultado sugiere la existencia de dos mecanismos distintos de generación de carga eléctrica, a saber; *triboelectrificación* y la formación de una *doble capa eléctrica* en condiciones de flujo con y sin deslizamiento, respectivamente. Además, se observó que la

carga eléctrica exhibe un valor máximo como función del esfuerzo de corte para cada uno de los polímeros estudiados en presencia de deslizamiento. El valor máximo de la carga eléctrica fue dependiente del peso molecular del polímero, de la movilidad de las macromoléculas y de la longitud del dado de extrusión.

Abstract

The phenomenon of electrification is the accumulation of electric charge in a material and this phenomenon is more evident in insulator materials. In particular, polymers can be electrified when they are subjected to intense friction during processing or under normal use. Thus, the presence of trapped electric charge in polymers affects their adhesion and friction properties, and represents potential explosive hazards their storing.

The phenomenon of electrification in solid polymers is well known, but has received limited attention in the case polymer melts. The electrification phenomenon of linear low-density polyethylene melts under continuous extrusion with and without slip was studied in this work. The focus of this work is on the influence of molecular weight, the mobility of the macromolecules and the length of the extrusion die on the electrification of metallocene catalyzed linear low-density polyethylene melts.

The extrusion of four pure polymers as well as with a low-energy surface additive to promote slip in steel dies was performed. The experiments were carried out in a torque driven capillary rheometer at a temperature of 200 °C. The presence of the additive as a processing aid promoted strong slip at the die wall, which was manifested through a flow enhancement, the elimination of distortions and flow instabilities in the extrudates, as well as by the electrification of the extrudates. The electric charge in the extrudates was measured by using a Faraday pail coupled to an electrometer. The electric charge was detected on the extrudates for all the studied flow conditions. However, the measured electric charge under slip flow conditions was one order of magnitude higher than under the extrusion without slip. This result suggests the existence of two mechanisms for the electric charge generation, namely, *triboelectrification* and the *stripping of a double layer* under slip and no-slip flow conditions, respectively. Also, electric charge exhibited a maximum as a function of shear stress for each studied polymer under slip flow conditions. This maximum in the electric charge was dependent on the molecular weight, macromolecules mobility, as well as on the length of the extrusion die.

Introducción

La extrusión es uno de los procesos de transformación más utilizados en la producción de artículos de polietileno. Sin embargo, la aparición de distorsiones en el material extrudido y de inestabilidades de flujo durante el proceso limitan la velocidad de producción, ya que éstas provocan un deterioro en las propiedades mecánicas y estéticas del producto.

Por el interés tanto práctico como básico de entender el origen de las distorsiones e inestabilidades en el flujo de polímeros fundidos, desde mediados del siglo XX se han realizado muchos estudios al respecto. En los primeros estudios que se realizaron se pensó que el origen de las distorsiones producidas en la superficie de los materiales extrudidos era debido a una aparente violación de la condición de frontera de no deslizamiento en la interfase entre el polímero fundido y el dado de extrusión, fenómeno comúnmente conocido como *deslizamiento* [Ramamurthy, (1986); Kalika y Denn, (1987)]. En contraste, estudios recientes [Ghanta *et al.*, (1999); Pérez-González y Denn, (2001)] han demostrado que durante la extrusión con deslizamiento se retrasa o suprime la aparición de distorsiones superficiales en los polímeros extrudidos.

La presencia de deslizamiento en la interfase polímero-pared sólida se puede inducir con el simple hecho de cambiar el material del cual está fabricado el dado de extrusión [Ramamurthy, (1986); Ghanta *et al.*, (1999); Pérez-González y Denn, (2001)], o mediante el uso de fluoropolímeros como ayuda de procesamiento (FPPA por las siglas en inglés fluoropolymer polymer processing additive) [Stewart, (1993); Migler y colaboradores, (1993); Migler *et al.*, (2001)]. El uso de FPPA, además de ayudar a retrasar la aparición de distorsiones superficiales en los extrudidos, también elimina algunas inestabilidades que se producen durante el flujo [Guadarrama-Medina y colaboradores, (2005)]. Sin embargo, Pérez-González y Denn (2001) y Guadarrama-Medina *et al.* (2005) observaron que cuando se indujo deslizamiento en la interfase, el material extrudido presentó carga eléctrica en su superficie.

Por otro lado, es bien sabido que el simple contacto o fricción entre dos materiales diferentes produce un intercambio de carga eléctrica entre ellos, el cual por lo general no es simétrico. El proceso de intercambio de cargas entre los materiales depende de si son conductores o aislantes (dieléctricos). Por ejemplo, si alguno de los dos materiales que se encuentran en contacto es un polímero, el exceso de carga que llega a adquirir se queda atrapado por un largo tiempo en su superficie e incluso en su volumen, debido a su baja conductividad. Ese exceso de carga almacenada se conoce como *electrificación*. La presencia de carga eléctrica en los materiales hace que se modifiquen sus propiedades de adhesión y de fricción.

A mediados del siglo XX el estudio del *fenómeno de electrificación* de materiales aislantes, particularmente los poliméricos, cobró importancia y para mediados de los años setenta dicho fenómeno se encontraba ampliamente estudiado para el caso de polímeros en estado sólido. Sin embargo, la atención prestada por los investigadores al estudio de la electrificación en polímeros fundidos es escasa hasta la fecha.

Los primeros estudios del *fenómeno de electrificación* en polímeros fundidos se realizaron a principios de 1970 [Vinogradov *et al.*, (1972); Taylor y colaboradores, (1974)], pero ha sido hasta los últimos años cuando el fenómeno ha recibido mayor atención [Pérez-González, (2001); Pérez-Trejo *et al.*, (2004); Murtomaa y colaboradores, (2004); Tonon *et al.*, (2005); Pérez-González, (2005)].

El *fenómeno de electrificación* depende en general de varios factores como son las condiciones atmosféricas, temperatura de proceso, las características moleculares de los polímeros, las condiciones de deslizamiento y el material del cual está hecho el dado de extrusión, entre otros.

Durante los estudios de electrificación de los polímeros fundidos se han propuesto dos mecanismos para tratar de explicar su origen, el primero de ellos es *la generación de una doble capa eléctrica* en la interfase fundido-pared sólida [Taylor *et al.*, (1974)] y el otro es *la triboelectrificación* o fricción dinámica [Vinogradov *et al.*, (1972); Dreval y colaboradores, (1984); Pérez-González, (2001); Pérez-Trejo *et al.*, (2004)].

El objetivo del presente trabajo fue examinar la influencia del peso molecular en la electrificación de polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE por las siglas en inglés linear low density polyethylene) sometidos a extrusión continua con y sin deslizamiento.

En este trabajo se analizaron cuatro polímeros puros y con aditivo (FPPA) que ayuda su proceso induciendo deslizamiento. En ambos casos, además del estudio reológico de los polímeros, se realizaron medidas de carga eléctrica y se estableció una relación entre el comportamiento de los polímeros bajo flujo y la generación de carga eléctrica en el material extrudido. El contenido del presente trabajo esta dividido de la siguiente forma:

En el primer capítulo se presenta la teoría que describe la relación entre las cantidades dinámicas y cinemáticas en flujo cortante, así como los conceptos básicos del flujo en capilares. También, se describe la teoría del *fenómeno de electrificación* en los materiales y los mecanismos que originan dicho fenómeno en los polímeros fundidos.

En el segundo capítulo se expone el estado del arte con relación a las distorsiones e inestabilidades que se observan en los polietilenos lineales cuando se someten a extrusión, a la influencia del deslizamiento en el comportamiento reológico de los polímeros lineales, al *fenómeno de electrificación* en los materiales poliméricos, así como a los parámetros y condiciones de procesamiento que influyen en la electrificación y a los mecanismos que la originan.

En el capítulo 3 se describe la metodología experimental y los materiales utilizados.

En el capítulo 4 se presentan y se discuten los resultados obtenidos en esta investigación, algunos de los cuales se reportan por primera vez en la literatura.

En el capítulo 5 se dan las conclusiones obtenidas y se hacen algunas sugerencias para continuar la investigación.

Finalmente, en el apéndice se presenta el trabajo derivado de esta investigación.

Capítulo 1

Teoría

Este capítulo está dedicado a la presentación de los conceptos básicos del flujo a través de capilares, de las funciones materiales de los fluidos y de las teorías de electrificación de los materiales poliméricos.

1.1 Estado de esfuerzos en flujo cortante

El esfuerzo se define como el cociente de la fuerza aplicada a un cuerpo entre el área en la que actúa dicha fuerza, y sus unidades son N/m^2 (Pascal). La representación general de un estado de esfuerzos (π_{ij}) aplicado a un elemento infinitesimal de fluido se ilustra en la figura 1.1. En dicha figura las componentes π_{ii} y π_{ij} representan esfuerzos normales y de corte, respectivamente. El primer subíndice de la componente de esfuerzos representa la dirección en la cual se aplica la fuerza y el segundo subíndice indica la dirección normal al plano en el que se aplica la fuerza.

En la figura 1.1 se puede observar que para describir el estado de esfuerzos en un elemento de fluido es necesario definir nueve cantidades (componentes del esfuerzo). Matemáticamente el estado de esfuerzos puede representarse por medio de un tensor de segundo orden al que se le conoce como tensor de esfuerzo. En particular, para una base cartesiana rectangular, su representación matricial tiene la forma:

$$\underline{[\underline{\pi}]} = \begin{bmatrix} \pi_{xx} & \pi_{xy} & \pi_{xz} \\ \pi_{yx} & \pi_{yy} & \pi_{yz} \\ \pi_{zx} & \pi_{zy} & \pi_{zz} \end{bmatrix} \quad (1)$$

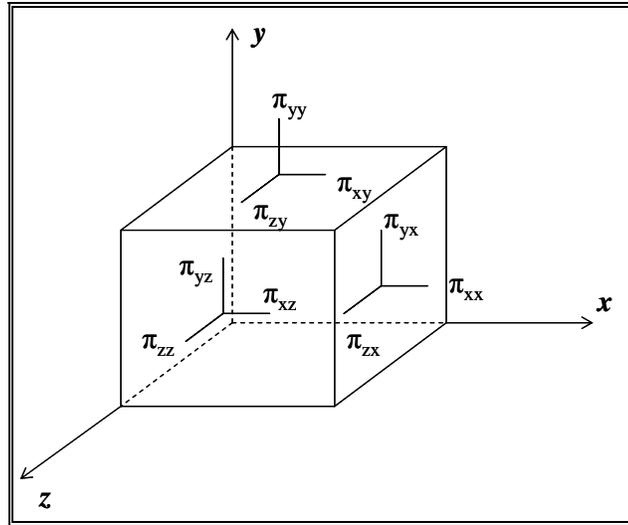


Figura 1.1.- Elemento de volumen mostrando sus diferentes componentes del esfuerzo (π_{ij}).

En la mayoría de los casos, el tensor de esfuerzos es simétrico, por lo que $\pi_{ij} = \pi_{ji}$. Así, el número de componentes necesario para conocer el estado de esfuerzos de dicho volumen se reduce a seis.

1.1.1 Flujo de corte simple

Como caso particular, consideremos un líquido sometido a flujo de corte simple, como el que se muestra en la figura 1.2. Bajo estas condiciones, las únicas componentes del tensor de esfuerzos diferentes de cero son aquellas que se aplican en la dirección de flujo y las normales, por lo que el tensor de esfuerzos toma la forma de:

$$\underline{\underline{\pi}} = p\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}} = \begin{bmatrix} p + \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & p + \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & p + \tau_{zz} \end{bmatrix} \quad (2)$$

donde $\underline{\underline{\pi}}$ es el tensor de esfuerzos total, el cual se ha escrito como la suma del tensor de esfuerzo viscoelástico $\underline{\underline{\tau}}$, y el producto de la presión hidrostática "p" y el tensor unitario $\underline{\underline{I}}$. "p" no está determinada para fluidos en movimiento, por lo que para eliminar a "p" se

hacen las diferencias de esfuerzos normales (N_1 y N_2). Al hacer dichas diferencias, las únicas cantidades a medir durante un experimento de flujo cortante simple son:

Esfuerzo de corte:	τ_{xy}	
Primera diferencia de esfuerzos normales	$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy}$	(3)
Segunda diferencia de esfuerzos normales	$N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz}$	

N_1 y N_2 proporcionan información acerca de la elasticidad del material. Para el caso de los fluidos newtonianos incompresibles, las diferencias de esfuerzos normales son cero, ya que estos líquidos no presentan propiedades elásticas. Sin embargo, lo anterior no ocurre para fluidos poliméricos.

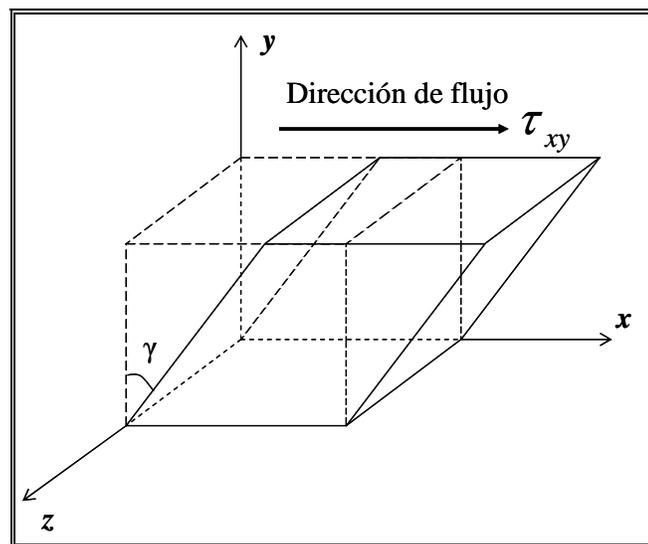


Figura 1.2.- Representación esquemática del flujo de corte simple, γ indica la deformación cortante.

Como se observa en la figura 1.2, el elemento de fluido está sometido a un esfuerzo de corte (τ_{xy}), y su campo de velocidades sólo tiene una componente $[v_x(y)]$. A la variación de la deformación cortante (γ) con respecto al tiempo se le define como la rapidez de deformación o de corte $\left(\dot{\gamma}\right)$, la cual está dada como:

$$\dot{\gamma} = \left| \frac{dv_x}{dy} \right| \quad (4)$$

donde $\underline{II}_{\underline{\dot{\gamma}}}$ es el segundo invariante escalar del tensor rapidez de deformación $\underline{\dot{\gamma}}$ dado por :

$$\underline{II}_{\underline{\dot{\gamma}}} = \begin{vmatrix} \dot{\gamma}_{11} & \dot{\gamma}_{12} \\ \dot{\gamma}_{21} & \dot{\gamma}_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \dot{\gamma}_{11} & \dot{\gamma}_{13} \\ \dot{\gamma}_{31} & \dot{\gamma}_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \dot{\gamma}_{22} & \dot{\gamma}_{23} \\ \dot{\gamma}_{32} & \dot{\gamma}_{33} \end{vmatrix} \quad (5)$$

y $\underline{\dot{\gamma}}$ se expresa como:

$$\underline{\dot{\gamma}} = \nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^{-T} \quad (6)$$

en donde $\nabla \vec{v}$ es el tensor gradiente de velocidad y $\nabla \vec{v}^{-T}$ su transpuesta.

En un flujo de corte simple en condiciones estacionarias[†], el estado de esfuerzos al que se encuentra sometido el fluido solamente depende de la rapidez de deformación.

Cuando se habla de líquidos sometidos a flujo cortante, es importante introducir el concepto de viscosidad de corte (η). La viscosidad de corte es la resistencia que oponen los líquidos a fluir y, en general, se define como la razón entre el esfuerzo de corte (τ_{xy}) y la rapidez de deformación ($\dot{\gamma}_{xy}$), es decir:

$$\eta = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}_{xy}}. \quad (7)$$

1.2 Teoría de flujo en capilares

Experimentalmente, un flujo de corte se puede generar de diferentes formas, ya sea por medio de una superficie móvil o por medio de un gradiente de presión. Los reómetros de superficie móvil son, por ejemplo, los de placas paralelas, los de cono y plato y los de cilindros concéntricos, mientras que el de capilar y el de canal corresponden al segundo caso. Los flujos producidos en reómetros de superficies que se mueven se conocen generalmente como flujos de Couette, y los producidos por gradientes de presión, como flujos de Poiseuille.

[†]-Por estado estacionario lo que se quiere decir es que la velocidad de un elemento de fluido no depende del tiempo para una posición dada en el espacio.

En reómetros de capilar y de canal se pueden alcanzar velocidades de corte más altas que en los reómetros de superficie móvil, además de que el flujo producido en estos aparatos es muy similar al flujo que ocurre en el dado de extrusión durante el proceso de transformación de polímeros. El flujo producido en el reómetro de capilar fue el que se estudió en esta investigación.

El reómetro de capilar consiste esencialmente de un recipiente de diámetro D_R que contiene al fluido que se desea caracterizar, de un capilar con una longitud L' con diámetro interno D_I , el cual es generalmente menor con respecto a D_R . El fluido que se encuentra dentro del recipiente se hace pasar a través del capilar aplicando una diferencia de presión como se muestra en la figura 1.3.

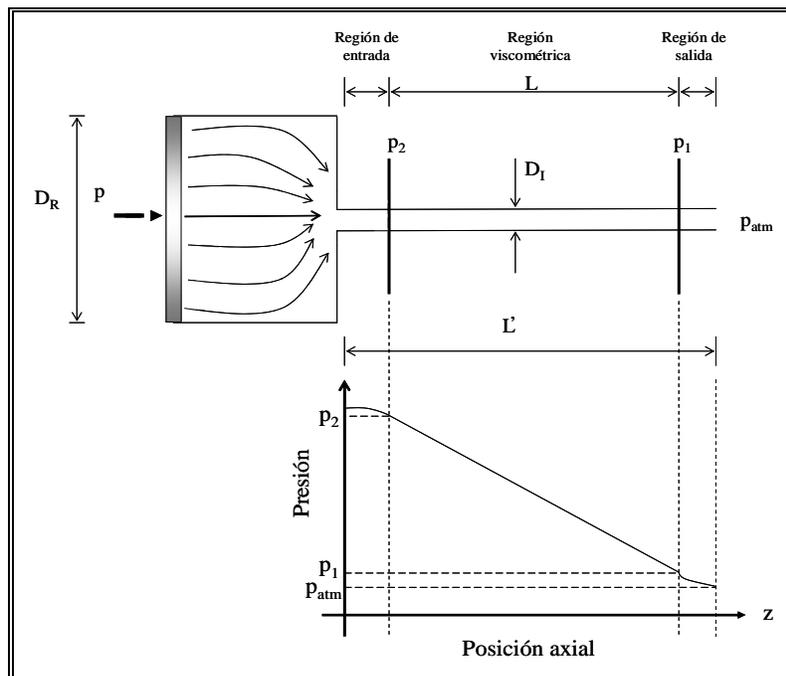


Figura 1.3.- Representación esquemática del reómetro de capilar mostrando las diferentes regiones, los parámetros geométricos del mismo, además de la gráfica de la caída de presión a través del capilar.

Cuando se genera un flujo en un capilar, se consideran tres regiones de flujo. La primera región es conocida como *la región de entrada*, y se define como aquella en la cual el flujo está influenciado por el paso del fluido a través de la contracción del recipiente al capilar. En esta región, el fluido está sometido tanto a esfuerzos cortantes como

extensionales. La longitud de esta zona termina donde se alcanza un flujo totalmente desarrollado. La segunda región es conocida como *región viscométrica*, y es la zona en la cual se dice que el flujo se encuentra totalmente desarrollado debido a que el campo de velocidades se mantiene sin cambio alguno como función de la longitud. Es en esta región donde se debe determinar la viscosidad del fluido mediante la teoría que se va a desarrollar más adelante. La tercera región es la que se encuentra próxima a la salida del capilar, y se denomina *región de salida*. En esta zona, de igual manera que en la región de entrada, se presenta un rearrreglo en el campo de velocidades debido al cambio brusco de las condiciones de frontera, cuando el fluido sale del capilar hacia la atmósfera.

Tanto en la región de entrada como en la de salida se presentan efectos que tienen influencia en la determinación de las propiedades reológicas del fluido y a estos efectos se les conoce como *efectos de extremos*. Para garantizar la existencia de la región viscométrica, obviamente, la longitud del capilar debe de ser mayor que la suma de las *longitudes de entrada y de salida*.

Las ecuaciones que describen el comportamiento de un fluido sometido a flujo son las ecuaciones de conservación de masa, de momentum y de energía, y estas se expresan como [Bird *et al.*, (1960)]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -[\nabla \cdot \rho \vec{v}] \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \vec{v} = -[\nabla \cdot \rho \vec{v} \vec{v}] - \nabla p - [\nabla \cdot \underline{\underline{\pi}}] + \rho \vec{g} \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \left[U + \frac{1}{2} v^2 \right] = -[\nabla \cdot \rho \vec{v} \left(U + \frac{1}{2} v^2 \right)] - [\nabla \cdot \vec{q}] + \rho [\vec{v} \cdot \vec{g}] - [\nabla \cdot p \vec{v}] - [\nabla \cdot (\underline{\underline{\pi}} \cdot \vec{v})] \quad (10)$$

en donde ρ y \vec{v} son la densidad y la velocidad del fluido respectivamente, \vec{g} es la aceleración de la gravedad, U es la energía interna por unidad de masa del fluido, \vec{q} es el flujo de energía calorífica, $\underline{\underline{\pi}}$ es el tensor de esfuerzos y t el tiempo. Para resolver las ecuaciones anteriores y poder describir el campo de flujo en un reómetro de capilar, se hacen las siguientes suposiciones:

- i) El sistema de flujo es isotérmico
- ii) El fluido es incompresible

- iii) El fluido es homogéneo
- iv) El flujo es estacionario y además está bien desarrollado
- v) La velocidad \vec{v} de cualquier elemento de fluido es función solamente de la posición radial es decir, $v_z = v_z(r)$.
- vi) La velocidad del fluido en la pared del capilar es cero, es decir, no existe deslizamiento. Esta última condición es muy importante en la mecánica de fluidos y la posibilidad de su falla será considerada en este trabajo.

Como el sistema bajo estudio es isotérmico entonces, la ecuación de conservación de energía no es considerada; y con las suposiciones descritas anteriormente, de la solución de las ecuaciones (8) y (9) en coordenadas cilíndricas obtenemos que la presión (p) y el esfuerzo de corte (τ_{rz}) para flujo en capilares son:

$$p = \frac{(p_1 - p_2)}{L} z + p_2 \quad (11)$$

$$\tau_{rz} = \tau_R \frac{r}{R} \quad (12)$$

donde τ_R es el esfuerzo de corte en la pared del capilar y se expresa como:

$$\tau_R = \frac{\Delta p R}{2L} \quad (13)$$

en donde $\Delta p = p_1 - p_2$; p_2 y p_1 son las presiones en el inicio y en el final de la *región viscométrica* respectivamente, “ z ” indica la dirección del flujo, R es el radio del capilar, “ r ” representa la coordenada en la dirección radial y L es la longitud de la *región viscométrica*. La dependencia del esfuerzo de corte con respecto a la posición radial (ecuación 12) indica que el campo de esfuerzos en un reómetro de capilar no es homogéneo.

Por otro lado, el gasto volumétrico Q está definido por:

$$Q = A \langle v_z \rangle \quad (14)$$

donde A es el área de la sección transversal del tubo y $\langle v_z \rangle$ es la velocidad promedio del fluido. Como $v_z = v_z(r)$, entonces la expresión para el gasto queda como:

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_0^R v_z(r) r dr d\theta \quad (15)$$

Para obtener la velocidad del fluido es necesario especificar el tipo de fluido y la ecuación constitutiva del mismo, y resolver las ecuaciones (8) y (9) una vez que se ha sustituido la expresión del tensor de esfuerzos.

1.2.1 Fluidos newtonianos

Para el caso de un fluido newtoniano la ecuación constitutiva se representa por:

$$\underline{\underline{\tau}} = \underline{\underline{\mu}} \dot{\underline{\underline{\gamma}}} \quad (16)$$

en donde μ es la viscosidad del fluido, la cual es constante y sólo depende de la temperatura. La ecuación (16) es conocida como la ley de Newton de la viscosidad, y ésta relaciona la parte dinámica (esfuerzo de corte) y la parte cinemática (rapidez de deformación) de un flujo.

Para un flujo de corte como el que ocurre en un reómetro de capilar, la rapidez de deformación se escribe como:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (17)$$

Bajo las suposiciones que se hicieron a las ecuaciones (8) y (9), la velocidad de un fluido newtoniano a través de un capilar en coordenadas cilíndricas tiene la forma.

$$v_z = \frac{\Delta p}{4L\mu}(R^2 - r^2) \quad (18)$$

Así, calculando la derivada de la ecuación (18) con respecto a la coordenada radial "r" se obtiene que:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_z}{\partial r} = \frac{\Delta p}{2L\mu} r \quad (19)$$

sustituyendo la ecuación (18) en la ecuación (15) y resolviendo la doble integral, se tiene que:

$$Q = \frac{\pi \Delta p R^4}{8 \mu L} \quad (20)$$

La ecuación (20) es conocida como la ecuación de Hagen-Poiseuille. Reacomodando la ecuación (20) se obtiene:

$$\frac{\Delta p}{\mu L} = \frac{8Q}{\pi R^4} \quad (21)$$

si se sustituye la ecuación (21) en la ecuación (19), $\dot{\gamma}$ se escribe como:

$$\dot{\gamma}(r) = \dot{\gamma}_R \left(\frac{r}{R} \right) \quad (22)$$

donde $\dot{\gamma}_R$ es la rapidez de deformación evaluada en la pared del capilar, la cual está dada por:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (23)$$

Las ecuaciones (13) y (23) se pueden expresar en función del diámetro (D) del capilar como sigue:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad (24)$$

$$\tau_R = \frac{\Delta p}{4 \left(\frac{L}{D} \right)} \quad (25)$$

Sustituyendo las ecuaciones (24) y (25) en la ecuación constitutiva (16) se obtiene:

$$\mu = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8 L Q} \quad (26)$$

La ecuación (26) se usa para determinar la viscosidad del fluido newtoniano a partir de las cantidades medidas en un experimento de flujo en capilar que son: Δp , Q , L y D . Además, si se conoce la viscosidad y la densidad de un fluido newtoniano esto es suficiente

para predecir la respuesta del fluido al ser sometido a cualquier condición de flujo cortante. Así, para los fluidos newtonianos, una vez que se les ha medido la viscosidad para cualquier rapidez de corte a una temperatura dada, su caracterización reológica se ha completado.

1.2.2 Fluidos no newtonianos

La mayoría de los líquidos que se encuentran en la naturaleza presentan un comportamiento no newtoniano. Para este tipo de fluidos la viscosidad no es constante y depende entre otras variables de la rapidez de deformación, es decir:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (27)$$

Para los fluidos no newtonianos sometidos a flujo a través de capilares, la rapidez de deformación en la pared se determina mediante la ecuación de Rabinowitsch [Bird *et al.*, (1977)].

$$\dot{\gamma}_R = \frac{1}{\tau_R^2} \frac{d}{d\tau_R} \left(\tau_R^3 \frac{Q}{\pi R^3} \right) \quad (28)$$

Una de las ecuaciones constitutivas más utilizadas y que describe el comportamiento en flujo cortante de un gran número de fluidos viscosos no newtonianos (como algunos de los polímeros fundidos) es la ley de potencia, la cual se expresa como:

$$\tau = m \dot{\gamma}^n \quad (29)$$

en donde “ m ” es el índice de consistencia y “ n ” el índice de adelgazamiento por corte. La ecuación (29) es conocida también como ecuación de un fluido newtoniano generalizado y el valor de “ n ” indica qué tipo de fluido se está representando (ver figura 1.4). Por ejemplo si $n = 1$ y $m = \mu$ el modelo describe un fluido newtoniano figura 1.4a. Si $n < 1$ el modelo representa un fluido conocido como pseudoplástico o adelgazante figura 1.4b. Este tipo de fluido tiene la característica de que su viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de deformación. Ahora, si $n > 1$, se estará representando a un fluido dilatante o espesante figura 1.4c. En este caso, el fluido aumenta su viscosidad al incrementar la $\dot{\gamma}$.

También existen fluidos que presentan cualquiera de las conductas anteriores, aunque éstos siempre requieren de un esfuerzo mínimo para fluir (τ_d) conocido como esfuerzo de cedencia (d, e, f). En particular, el fluido que se muestra en la figura 1.4d representa un líquido conocido como fluido de Bingham.

Las conductas de los fluidos descritas en las partes 1.2.1 y 1.2.2 de este capítulo son mostradas en una representación gráfica de τ versus $\dot{\gamma}$ conocida como curva de flujo (ver figura 1.4).

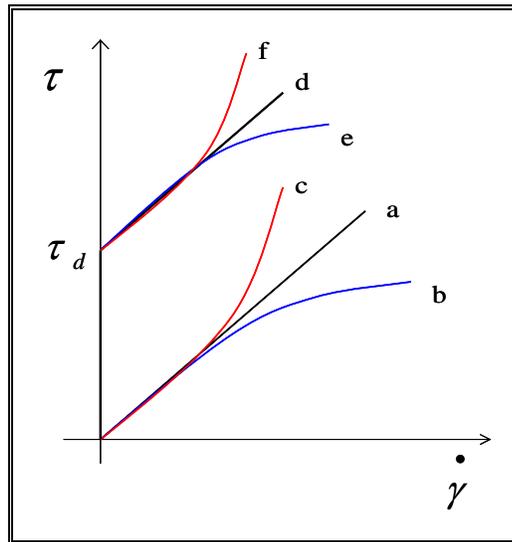


Figura 1.4. - Representación esquemática de las curvas de flujo para los fluidos a.- newtoniano, b.- adelgazante, c.- dilatante y d,e,f.- con esfuerzo de cedencia.

Para los fluidos cuyo comportamiento reológico está descrito por la ecuación constitutiva de ley de potencias, al hacer uso de la corrección de Rabinowistch, la rapidez de deformación evaluada en la pared de un capilar toma la forma [Bird *et al.*, (1977)]:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_{ap} \quad (30)$$

donde $\dot{\gamma}_{ap}$ se expresa como la ecuación (23) y representa la rapidez de deformación de un fluido newtoniano.

1.3 Efectos que influyen en la caracterización de fluidos en reómetros de capilar

Cuando se caracterizan los fluidos en reómetros de capilar existen varios efectos que influyen en el desarrollo del flujo y en la determinación de las propiedades reológicas (la viscosidad de corte de los fluidos entre otras). Entre estos están los efectos de extremos y el fenómeno de deslizamiento. Este último se describe a continuación.

1.3.1 Fenómeno de deslizamiento

Un concepto relevante en la mecánica de fluidos es la condición de frontera de no deslizamiento. Es decir, se debe cumplir que el fluido que se encuentra en contacto con una superficie sólida debe tener la misma velocidad que dicha superficie. La posible violación de esta condición ha sido de gran interés en estudios reológicos de fluidos no newtonianos, cuando éstos se caracterizan en diferentes sistemas de flujo [ver por ejemplo Denn, (2001)].

Cuando un líquido es sometido a flujo en capilar, el fluido desarrolla un perfil de velocidades, ya que la velocidad se incrementa desde un valor cero en la pared del capilar hasta una velocidad máxima en el centro. La forma del perfil de velocidades que se desarrolla depende del tipo de fluido. Por ejemplo, para el caso de un líquido con conducta newtoniana, el perfil que se presenta es de tipo parabólico (ver ecuación 18) como se muestra en la figura 1.5a. En cambio, en un material con comportamiento no newtoniano el perfil de velocidades es achatado (ver figura 1.5b).

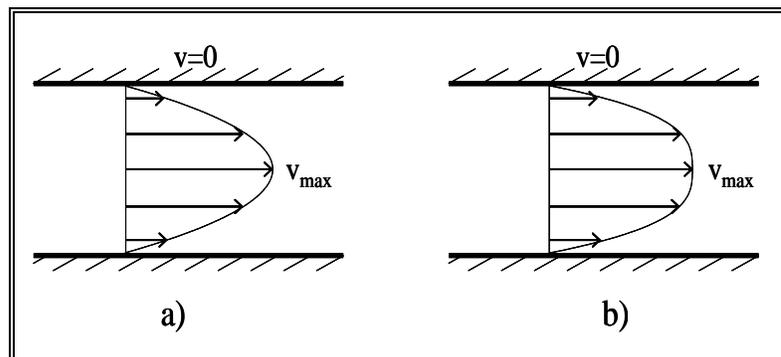


Figura 1.5.- Perfil de velocidades de un fluido a) newtoniano, b) no newtoniano en flujo de Poiseuille.

Algunas soluciones poliméricas y polímeros fundidos violan la condición de frontera de $v = 0$ en la pared cuando se someten a flujo. Este hecho es conocido como *fenómeno de deslizamiento*. El principal efecto que se observa en experimentos de flujo con deslizamiento es un aumento en el gasto (flujo) volumétrico con respecto a lo esperado teóricamente, lo cual tiene repercusiones tanto prácticas como en la evaluación de las propiedades reológicas de los fluidos. Además, el *fenómeno de deslizamiento* provoca cambios en la forma del perfil de velocidades desarrollado por los fluidos no newtonianos.

A continuación se describen dos casos generales de la violación de la condición de no deslizamiento que ocurre en el caso de los polímeros fundidos, los cuales han sido discutidos en la literatura [ver El Kissi y Piau, (1994); Migler *et al.*, (2001); Denn, (2001)].

- i) *Deslizamiento real*: Se presenta cuando las moléculas de polímero que están en contacto con la pared sólida se deslizan sobre ella. Un ejemplo es el deslizamiento lineal, este tipo de deslizamiento ocurre a todos los niveles de esfuerzo (ver figura 1.6b). El origen de este tipo de deslizamiento se ha sugerido que es debido a una falla de adhesión de las macromoléculas del polímero con la pared del dado [Hill y colaboradores (1990); Joshi *et al.* (2000)].
- ii) *Deslizamiento aparente*: Este tipo de deslizamiento se presenta tanto en soluciones poliméricas como en polímeros fundidos y consiste en la formación de una capa de fluido de baja viscosidad cercana a la superficie del dado. Esta capa sirve como lubricante para que las macromoléculas que se encuentran en el volumen del fluido se deslicen sobre ella (ver figura 1.6c). Dentro de este tipo de deslizamiento, se ha considerado el debido a una falla cohesiva de las moléculas del polímero [Brochard y de Gennes, (1992); Mhetar y Archer, (1998); Wang, (1999)]. La falla cohesiva se da como resultado del desanudamiento de las moléculas que constituyen la capa de baja viscosidad y las que se encuentran en el volumen del fundido cuando el esfuerzo de corte alcanza un valor crítico (τ_c). Cuando se presenta el desanudamiento, las moléculas que se encuentran en el volumen del polímero deslizan sobre la capa de baja viscosidad.

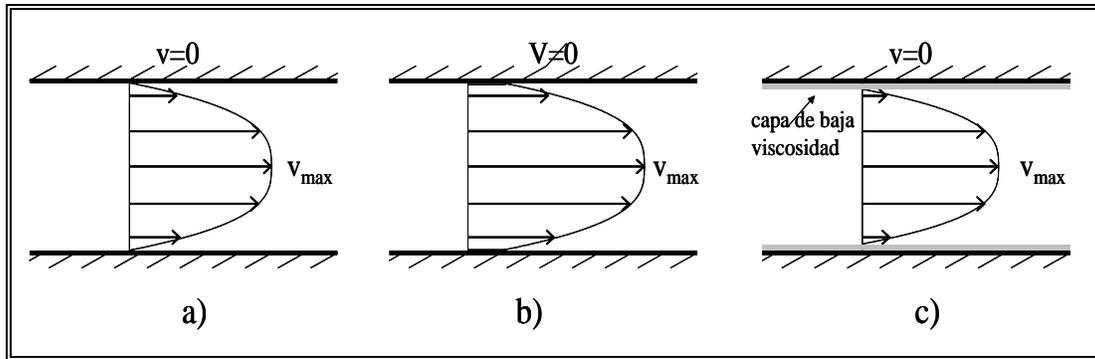


Figura 1.6.- Perfil de velocidades de un fluido no newtoniano a) sin deslizamiento, b) falla adhesiva, c) falla cohesiva.

1.4 Cálculo de la velocidad de deslizamiento

Mooney en 1931 propuso un método para calcular la velocidad de deslizamiento de fluidos sometidos a flujo a través de capilares. Este método está basado en la suposición de que para un esfuerzo de corte dado el gasto volumétrico obtenido experimentalmente, Q_{exp} , se puede escribir como la suma del gasto predicho teóricamente, Q_{teor} , y el gasto debido al deslizamiento, Q_{desl} , es decir:

$$Q_{exp} = Q_{teor} + Q_{desl} \quad (31)$$

donde el gasto debido al deslizamiento está dado como:

$$Q_{desl} = Av_{desl} \quad (32)$$

siendo v_{desl} la velocidad de deslizamiento y A el área de la sección transversal del capilar.

Sustituyendo la ecuación (32) en la ecuación (23) se obtiene que:

$$\dot{\gamma}_{desl} = \frac{8v_{desl}}{D} \quad (33)$$

Ahora, escribiendo la ecuación (31) en función de la rapidez de deformación se tiene:

$$\dot{\gamma}_{exp} = \dot{\gamma}_{teor} + \dot{\gamma}_{desl} \quad (34)$$

Aquí es importante hacer notar que la $\dot{\gamma}_{exp}$ es igual a la $\dot{\gamma}_{ap}$ discutida anteriormente. Por otro lado, si se expresa la ecuación (34) en función del gasto volumétrico y del diámetro del capilar se tiene:

$$\left[\frac{32Q}{\pi D^3} \right]_{exp} = \left[\frac{32Q}{\pi D^3} \right]_{teor} + \frac{8v_{desl}}{D} \quad (35)$$

Derivando la ecuación anterior con respecto al inverso del diámetro, y como $\dot{\gamma}_{teor}$ es independiente del diámetro del capilar resulta:

$$\frac{\partial \left(\frac{32Q}{\pi D^3} \right)_{exp}}{\partial \left(\frac{1}{D} \right)} = 8v_{desl} \quad (36)$$

La aplicación del método de Mooney se muestra esquemáticamente en la figura 1.7.

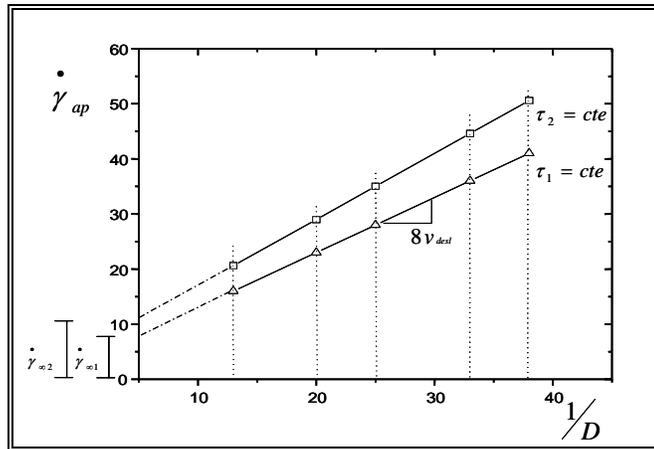


Figura 1.7.- Representación esquemática del método de Mooney.

Para aplicar el método de Mooney desde el punto de vista práctico, lo que se hace es obtener las curvas de flujo con capilares de diferente diámetro, pero misma razón de longitud a diámetro (L/D). En las curvas de flujo obtenidas se fija un valor del esfuerzo de

corte en la pared y se seleccionan los valores de $\dot{\gamma}_{ap}$ de las curvas de flujo que se obtuvieron con los diferentes capilares. Con los datos obtenidos se construyen las graficas de $\dot{\gamma}_{ap}$ versus $1/D$. Las gráficas representan líneas rectas, en las cuales la pendiente tiene el valor de $8v_{desl}$ y $\dot{\gamma}_{\infty}$ indica la rapidez de deformación obtenida con un dado de diámetro infinito ($D \rightarrow \infty$), en donde el efecto del deslizamiento es despreciable. Evidentemente, v_{desl} y $\dot{\gamma}_{\infty}$ son funciones del esfuerzo de corte.

$$\dot{\gamma}_{ap} = \dot{\gamma}_{\infty} + \frac{8v_{desl}}{D}, \text{ para } \tau_R \text{ constante} \quad (37)$$

Por otro lado, en una publicación reciente Pérez-González y de Vargas, (2002) propusieron un método para cuantificar la velocidad de deslizamiento. En este método se supone que el fenómeno de deslizamiento en polímeros fundidos depende del par material del dado-polímero y los dados utilizados en el experimento deben tener características similares de diámetro (D) y de longitud (L). Con esta hipótesis, los autores obtuvieron que la velocidad de deslizamiento se cuantifica de la siguiente manera:

$$v_{desl} = \frac{D \left(\dot{\gamma}_{desl} - \dot{\gamma}_{libre} \right)}{8}, \text{ para } \tau_R \text{ constante} \quad (38)$$

donde D es el diámetro de los capilares, $\dot{\gamma}_{desl}$ y $\dot{\gamma}_{libre}$ son la rapidez de deformación obtenida con y sin deslizamiento, respectivamente.

Desde el punto de vista práctico, en el método propuesto por Pérez-González y de Vargas, (2002) se requiere de la caracterización reológica de un polímero bajo condiciones de no deslizamiento y deslizamiento (ver figura 1.8). En la figura 1.8 se presenta un ejemplo, en el cual se muestran las curvas de flujo que se obtienen con dados con y sin deslizamiento para un mismo polímero fundido. Como se puede ver en dicha figura, para un esfuerzo de corte fijo, la curva de flujo que se obtiene con deslizamiento exhibe un corrimiento hacia la zona de más alta rapidez de corte. Es decir, se presenta un aumento en el gasto o flujo volumétrico. A los datos obtenidos de la caracterización en ambas

condiciones se les aplica la ecuación (38) para cuantificar la velocidad de deslizamiento.

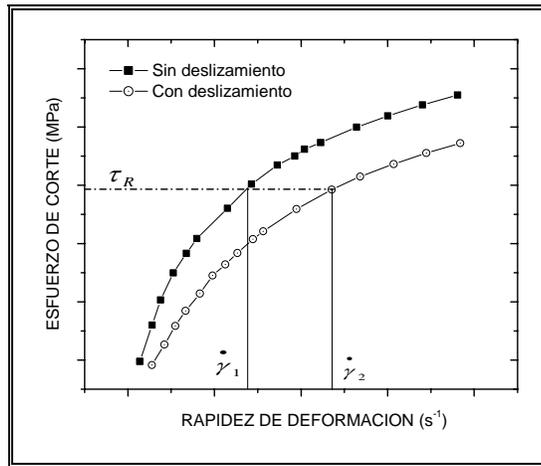


Figura 1.8.- Representación gráfica de las curvas de flujo de un polímero fundido obtenidas con y sin deslizamiento.

1.5 Teoría para flujo dinámico oscilatorio

Los experimentos de corte dinámico oscilatorio proporcionan información sobre la estructura de los fluidos viscoelásticos[†] y su tiempo de respuesta cuando estos se encuentran bajo un esfuerzo. Este tipo de experimento consiste en aplicar un esfuerzo de corte (τ) oscilatorio a la muestra que se desea caracterizar. El esfuerzo aplicado tiene dos componentes, una de ellas está en fase y a la otra está fuera de fase con la rapidez de deformación $\dot{\gamma}$, y matemáticamente se expresan como:

$$\dot{\gamma} = \alpha \omega \cos(\omega t) \quad (39)$$

$$\tau = \alpha \omega \left[\eta' \cos(\omega t) + \eta'' \sin(\omega t) \right] \quad (40)$$

donde α es la amplitud de la oscilación, ω es la frecuencia de oscilación y t es el tiempo. La componente en fase está relacionada con η' , la cual es conocida como viscosidad dinámica y está asociada con la disipación de energía como calor, mientras que la componente fuera de fase está relacionada con η'' , y se puede considerar como una contribución elástica asociada con la energía almacenada en el material.

[†]-Fluido que presenta propiedades elásticas y viscosas.

A partir de las cantidades η' y η'' se define la viscosidad compleja (η^*) como:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega} \quad (41)$$

en donde (G') se denomina módulo elástico o de almacenamiento, mientras que (G'') es conocido como el módulo viscoso o de pérdida, y se relacionan con la parte elástica y con la parte viscosa del material, respectivamente.

La viscosidad compleja η^* está relacionada con el módulo complejo (G^*) de la siguiente manera:

$$G^* = i\omega\eta^* = G' + iG'' \quad (42)$$

Para realizar los experimentos de flujo dinámico oscilatorio primero se hace un barrido de esfuerzos. La prueba de barrido de esfuerzos muestra el intervalo en donde el material presenta un comportamiento viscoelástico lineal. Después de identificar dicha zona, se procede a seleccionar un valor del esfuerzo que este dentro de esta zona, para después realizar un barrido de frecuencias manteniendo ese valor de esfuerzo constante. En una gráfica característica de barrido de frecuencias, el inverso de la frecuencia a la que se intersectan los módulos G' y G'' proporciona el tiempo de relajación del material, el cual es una característica que depende de su estructura molecular [Schramm, (1994)].

De los experimentos de flujo dinámico oscilatorio se obtiene la contribución de la respuesta elástica y viscosa del material para diferentes regímenes de flujo (diferentes valores de ω). Por ejemplo, para valores en donde $\omega \rightarrow 0$ (tiempos largos), es decir sin corte, de la ecuación (41) se puede obtener un parámetro conocido como viscosidad a cero corte (η_0), la cual se define de la siguiente manera:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^* = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} = \eta_0 \quad (43)$$

La viscosidad a cero corte η_0 depende del peso molecular promedio en peso (M_w) de los polímeros [Fox y Loshek, (1955)]. La relación que existe entre η_0 y M_w es la siguiente:

$$\eta_0 = \kappa M_w^\beta \quad (44)$$

donde κ es una medida de la viscosidad del polímero y depende de la temperatura; β es una constante que depende del peso molecular. Es decir, si el polímero presenta un $M_w < M_c$ en donde M_c es un peso molecular promedio crítico en donde los anudamientos físicos entre moléculas se hace importante, $\beta \cong 1$. Sin embargo, si $M_w > M_c$, entonces $\beta \cong 3.4$ [Ferry *et al.*, (1954)].

En la siguiente parte de este capítulo se expondrán los conceptos básicos de la teoría electrostática y los principios de electrificación en polímeros fundidos.

1.6 Teoría electrostática

La carga eléctrica es una propiedad de las partículas elementales que forman la materia. De hecho, toda materia está compuesta fundamentalmente de protones, neutrones y electrones y dos de estas partículas tienen carga. Los protones tienen una carga positiva de magnitud 1.6×10^{-19} coulombs (C) y los electrones presentan la misma magnitud en carga, pero de signo opuesto (carga negativa). Las fuerzas eléctricas asociadas con estas partículas conocidas como fuerzas coulombianas quedan ocultas a una observación macroscópica, pero un pedazo ordinario de materia contiene cantidades iguales de cada tipo de carga, por lo que la carga neta en un material es cero. Cuando se dice que un material está cargado es porque tiene un exceso de carga; ya sea un exceso de electrones o un exceso de protones.

Desde el punto de vista macroscópico las cargas pueden reagruparse y combinarse en distintas formas dentro de un sistema cerrado. Sin embargo, el teorema de conservación de la carga establece que ésta no se crea ni se destruye. Es decir, *la carga neta se conserva en un sistema cerrado*.

La neutralidad que presentan los átomos se refleja en la neutralidad de los objetos, los cuales pueden ser afectados eléctricamente, ya sea por el contacto con materiales de otra especie o por el rozamiento que puede existir entre ellos. Una experiencia muy común se presenta cuando se frota una barra de ebonita con un pedazo de lana. En este caso, la barra adquiere la capacidad para levantar pequeños trozos de papel. Así, dos objetos pueden cargarse como resultado de un simple contacto o por frotación. A este fenómeno se le denomina “*electrificación*”. Durante la electrificación de dos materiales, la carga neta se conserva (por el teorema de conservación). Es decir, la suma de las cargas de los dos

cuerpos es la misma a la que estaba presente antes de la electrificación [Reitz y Milford, (1967)].

La presencia de una o más cargas en el espacio (no importando del signo que sean) produce fuerzas coulombianas o eléctricas. La existencia de estas fuerzas nos lleva a un concepto importante en la electrostática llamado *campo eléctrico*. El campo eléctrico se define como una región del espacio en el que las fuerzas eléctricas actúan. Entonces, todo cuerpo cargado está rodeado por su propio campo eléctrico, el cual, matemáticamente, se representa como:

$$\vec{F} = q_e \vec{E} \quad (45)$$

donde \vec{E} es el vector de campo eléctrico en un punto particular del sistema electrostático y su unidad de medición es N/C, \vec{F} es la fuerza que actúa en una carga testigo puesta en ese punto con unidades en N y q_e es la carga testigo, positiva y unitaria.

En lo que respecta al comportamiento eléctrico, los materiales pueden dividirse en dos clases: *conductores de electricidad* y *aislantes o dieléctricos*. Los materiales conductores son cuerpos que contienen un gran número de portadores de carga libres en su estructura. Esencialmente, los portadores de carga son electrones en la mayoría de los casos y tienen la libertad de moverse rápidamente por el material conductor en presencia de campos eléctricos. Por otro lado, los materiales aislantes o dieléctricos son aquellos en los cuales todas las partículas cargadas se encuentran ligadas muy fuertemente a sus moléculas constituyentes. Es decir, las cargas no presentan tanta movilidad como en el caso de los materiales conductores. La falta de movilidad de las partículas provoca que los materiales aislantes muestren una baja conductividad en presencia de un campo eléctrico. Sin embargo, cuando estos materiales presentan impurezas en su estructura, éstas se pueden disociar en iones positivos y negativos debido al campo eléctrico. Para el caso de los líquidos aislantes, el movimiento de las impurezas está limitado por los efectos de difusión y por la viscosidad del mismo líquido.

Los materiales aislantes tienen un número de propiedades que son importantes en el contexto de la electricidad estática. Algunas de estas propiedades son:

- i) *Permitividad o constante dieléctrica* (ϵ): La constante dieléctrica de un material determina la magnitud de las fuerzas entre las cargas electrostáticas y, por lo tanto, el campo eléctrico del material, su unidad de medición es C^2/Nm^2 . La constante dieléctrica es una consecuencia de la polarización inducida que ocurre en todos los materiales para reducir su campo eléctrico interno. Por ejemplo, los materiales metálicos tienen una alta permitividad.
- ii) *Resistividad* (ρ_0): Se define como la resistencia al flujo de electrones y su unidad de medición es el ohm*metro ($\Omega * m$). Por ejemplo, los conductores tienen baja resistividad ($1 \times 10^{-8} - 100 \times 10^{-8}$), mientras que los aislantes están caracterizados por una alta resistividad ($1 \times 10^{10} - 10 \times 10^{13}$). La resistividad lineal de un material es también el recíproco de la conductividad (σ_0). La resistividad y la conductividad se expresan matemáticamente como [Reitz y Milford, (1969)]:

$$\rho_0 = R^* \frac{A}{d} \quad (46)$$

$$\sigma_0 = \sum_i n_i q_{ei} \mu_i^* \quad (47)$$

donde R^* es la resistencia, la cual se expresa en (Ω) y d es la separación de las caras de área A del cuerpo al que se le está midiendo la resistividad (ver figura 1.9), n_i es el número de cargas libres, μ_i^* es la velocidad media de arrastre del electrón por unidad de campo eléctrico ($\frac{v}{E}$) o comúnmente conocida como la movilidad de las cargas libres y q_{ei} es la carga. El subíndice i indica el i -ésimo electrón libre en el material.

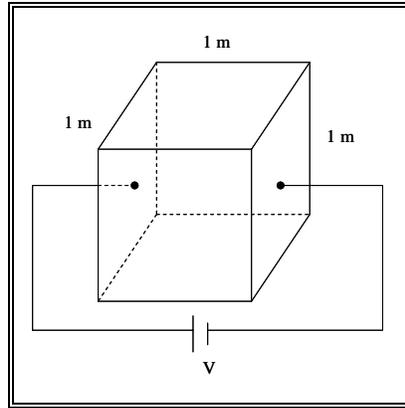


Figura 1.9.- Representación esquemática de la determinación de la resistividad de un cuerpo.

La alta resistividad que presentan los materiales aislantes ocasiona que las cargas estáticas generadas en ellos no puedan fluir fácilmente a sistemas aterrizados (sistema descargado), por lo que la escala temporal es importante en la disipación de cargas para estos materiales. El tiempo necesario para que las cargas se disipen en un material aislante puede ser estimado al analizar el siguiente ejemplo:

Considérese un capacitor de placas paralelas aterrizado como se muestra en la siguiente figura 1.10a. Si entre las placas del capacitor se pone un material dieléctrico y se le aplica un voltaje, se produce un campo eléctrico en el material que ocasiona que las cargas que se encuentran libres fluyan a través de él. Las cargas negativas migrarán hacia la superficie superior del capacitor y las cargas positivas lo harán hacia la superficie inferior del mismo (ver figura 1.10a). El flujo de cargas en el material dieléctrico provoca una corriente eléctrica en su interior.

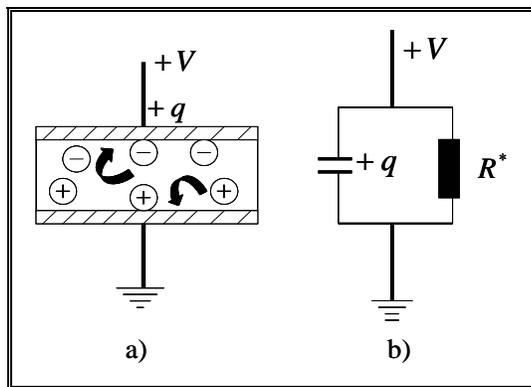


Figura 1.10- a) Representación del decaimiento de la carga en un capacitor, b) Circuito equivalente al proceso de decaimiento de la carga eléctrica.

Lo expuesto anteriormente es un caso similar al de un capacitor conectado en paralelo con una resistencia R^* , para este caso el capacitor está cargado inicialmente por un voltaje V_0 (ver figura 1.10b). El voltaje en un capacitor decrece exponencialmente con respecto al tiempo t acorde a la ley [Taylor y Secker, (1994)]:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{t}{R^*C}\right) \quad (48)$$

Por definición, la capacitancia está dada por:

$$C = \frac{q_e}{V} \quad (49)$$

donde q_e es la carga generada en el capacitor debida al voltaje V . Sustituyendo la ecuación (49) en la ecuación (48), y tomando en cuenta que $C_0 = \frac{q_0}{V_0}$ entonces, se obtiene que:

$$q_e = q_0 \exp\left(-\frac{t}{R^*C}\right) \quad (50)$$

En la ecuación (50) se observa que el producto R^*C es el tiempo de respuesta del circuito de la figura 1.10b.

La capacitancia de un capacitor de placas paralelas se define como:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A_0}{d} \quad (51)$$

donde d y A_0 son la separación y el área de las placas, respectivamente. Multiplicando las ecuaciones (46) y (51) se obtiene como resultado:

$$R^*C = \rho_0 \varepsilon\varepsilon_0 \quad (52)$$

donde ε es la permitividad eléctrica del aislante y ε_0 la permitividad eléctrica del vacío. Como la disipación de la carga a través de un material dieléctrico sigue un decaimiento exponencial con el tiempo (ver ecuación 47), la constante de tiempo $R^*C = \tau^*$ para el

decaimiento está dado por:

$$\tau^* = \rho_0 \epsilon \epsilon_0 \quad (53)$$

La expresión anterior es conocida como el tiempo de relajación dieléctrica del material aislante y es independiente de su forma.

1.7 Fenómeno de electrificación

El *fenómeno de electrificación* que ocurre cuando dos materiales se ponen en contacto puede ser debido a dos procesos, los cuales son: electrificación por contacto simple y electrificación por fricción dinámica.

La *electrificación por contacto* es la que se origina entre las superficies de los materiales por la única razón de estar en contacto. Cuando se usan los términos de electrificación por fricción o por deslizamiento se quiere decir que existe un movimiento relativo entre las superficies que están en contacto. Para este caso se emplea el término de *triboelectrificación*.

Cuando dos materiales de diferente especie pero eléctricamente neutros se ponen en contacto, se presenta el proceso de transferencia de cargas eléctricas de una superficie a otra. El proceso de *electrificación* por lo regular no es simétrico y termina hasta que los dos materiales en cuestión llegan a un equilibrio energético. Si después de que ocurre dicho proceso se rompe el contacto entre las superficies, los materiales quedan cargados eléctricamente. Es decir, se mantienen por un tiempo determinado con el exceso de carga que adquirieron, ya que esa carga se puede ir disipando con el aire del medio ambiente si los materiales se dejan a la intemperie. El proceso de *electrificación* ocurre en todos los materiales sin tomar en cuenta si son buenos o malos conductores. Sin embargo, las cargas presentes se disipan en un tiempo más corto en los conductores que en los aislantes. Este hecho se debe a la diferente conductividad que presenta cada uno de ellos [Lowell y Rose-Innes, (1980)].

La habilidad que tienen los materiales aislantes para atrapar cargas por tiempos prolongados en comparación con los conductores, es lo que lleva a decir que el almacenamiento de cargas eléctricas es mucho más eficiente en los aislantes que en los materiales conductores. El exceso de carga estática transferida a las superficies de los

materiales aislantes en ocasiones provoca problemas durante su procesamiento [Taylor y Secker, (1994)].

La teoría de electrificación por contacto en sólidos ha sido ampliamente estudiada desde el siglo XIX, pero ha recibido mayor atención el caso especial de la electrificación que se presenta entre metales. Desde que se desarrolló dicha teoría se han utilizado diferentes técnicas experimentales para investigar el *fenómeno de electrificación*. Sin embargo, no se han tenido buenos resultados debido a que éste depende de varios factores, como son: la preparación de las muestras, la penetración de impurezas o iones en las muestras, la limpieza de las superficies, la dependencia de uno o varios contactos con otros materiales, la presión para provocar el contacto entre los materiales, las microestructuras en la superficie de la muestra y la pureza del material; o también factores del medio ambiente como son: la temperatura y la humedad [Lowell y Rose-Innes, (1980); Sviridenok y colaboradores, (1999); Guerret-Piécourt *et al.*, (2001)].

1.8 *Transferencia de electrones en los materiales*

Para describir cualitativamente el *fenómeno de electrificación* por contacto en términos de transferencia de electrones, es necesario tener un conocimiento de la estructura electrónica de los materiales involucrados. A continuación se presentan los tipos de contactos entre los materiales más comunes.

- i) *Contacto metal-metal.*- En la mecánica cuántica se considera que los electrones en los metales ocupan estados de energía discretos y los electrones libres o de valencia forman una banda cuasi-continua desde el nivel de energía cero (E_0) hasta la energía de Fermi[†] (E_F) ver figura 1.11a.

Por otro lado, el intervalo de energía, ϕ_t desde E_0 hasta el nivel de vacío se conoce como la función de trabajo o potencial de contacto. La función de trabajo es una característica principal e importante de los materiales, ya que ésta indica si el material es buen conductor o no. ϕ_t representa el mínimo de energía que un electrón necesita para salir del material.

[†]-Es el nivel de energía más alto que pueden ocupar los electrones (no excitados) de un material.

Si el intervalo de ϕ_t es pequeño, entonces el material es un conductor (para un metal ϕ_t está en el intervalo de 4–5 eV). En cambio si el intervalo de ϕ_t (intervalo de 5-10 eV) es grande con respecto al intervalo de los metales, entonces se tratará de un material aislante [Taylor y Secker, (1994); Sviridenok *et al.*, (1999); Guerret-Piécourt *et al.*, (2001)].

Para una mejor descripción de la figura 1.11, consideremos dos metales A y B con sus respectivas funciones de trabajo ϕ_A y ϕ_B . Los materiales inicialmente se encuentran separados para evitar que ocurra interacción entre ellos. Cuando estos materiales se ponen en contacto, los electrones que están en el estado de alta energía del material A se transfieren hacia el metal B, con el propósito de ocupar sus estados de baja energía. Después de la transferencia de electrones en ambos materiales, el metal A queda cargado positivamente por la pérdida de electrones y el material B queda cargado negativamente como resultado de la transferencia de electrones. La transferencia de electrones del metal A al metal B continúa hasta que la diferencia de potencial ($\Delta\phi$) es suficiente para que las energías o niveles de Fermi E_F^A y E_F^B de los materiales A y B coincidan (ver figura 1.11c).

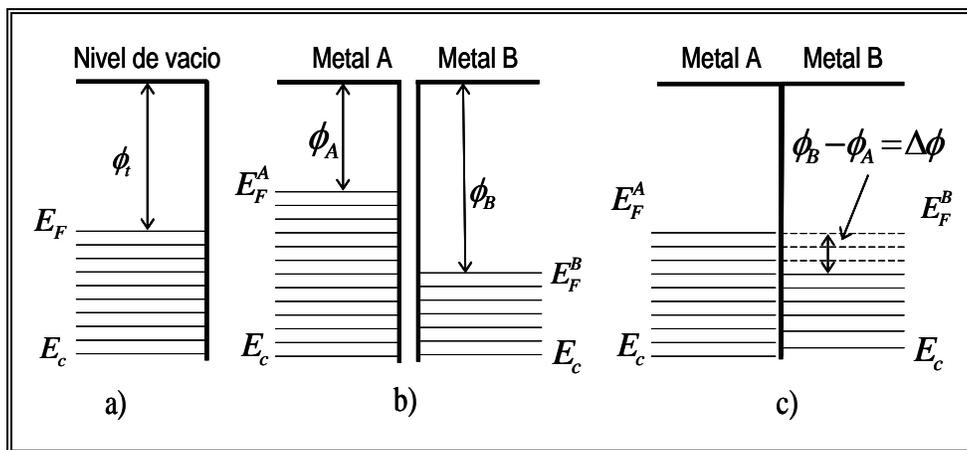


Figura 1.11.- Niveles de energía de los metales; a) Banda de energía de un metal simple, b) Dos metales con diferente función de trabajo antes del contacto y c) Equilibrio en los niveles de Fermi de los dos metales cuando existe el contacto.

- ii) *Contacto metal-aislante.*- Durante este tipo de contacto, se ha sugerido que se presenta una transferencia de electrones entre los materiales en cuestión. Sin embargo, la densidad de carga adquirida por el material aislante depende de la función de trabajo del metal ϕ_{met} , la cual es baja (debido a su propiedad de conductor) con respecto a la función de trabajo de un aislante ϕ_{aisl} , de las impurezas que puedan estar presentes en el aislante y de las condiciones de operación, como son: la temperatura, la humedad y la velocidad de fricción en el caso de fricción dinámica [Lowell y Rose-Innes, (1980); Guerret-Piécour *et al.*, (2001)].

En los materiales aislantes los electrones de valencia regularmente se encuentran en dos bandas de energía, una de baja energía y otra de conducción. La banda de baja energía está ocupada por los electrones de valencia cuando los materiales se encuentran a baja temperatura, y la banda de conducción se encuentra totalmente vacía pero, esta banda puede estar ocupada por electrones que son excitados por efectos térmicos u ópticos o por la presencia de impurezas en el material. Además, cuando un material aislante contiene impurezas, éstas ocasionan cambios en la función de trabajo y en la conductividad del material debido a que provocan estados o sitios para aceptar o donar electrones en el aislante [Reitz y Milford, (1969)].

- iii) *Contacto aislante-aislante.*- Este tipo de contacto, a pesar de su estudio limitado, se ha sugerido que está descrito por la transferencia de electrones entre los dos materiales aislantes, similar a lo que sucede en el contacto metal-aislante. De la misma manera a lo descrito en el contacto metal-aislante, la pureza de los materiales en contacto y las condiciones de operación son importantes [Lowell y Rose-Innes, (1980); Ku y Liepins, (1987)].

1.9 Efecto de la doble capa eléctrica

Cuando dos materiales de diferente especie se ponen en contacto, la separación de cargas realmente ocurre en la interfase entre dichos materiales. Consecuentemente, uno de los materiales llega a quedar cargado positivamente cuando el otro llega a estar cargado

negativamente. Cuando uno o ambos materiales que están en contacto son buenos aislantes eléctricos, la disipación de las cargas es lenta y las cargas estáticas pueden acumularse en la superficie del aislante, o incluso, penetrar en su volumen [Lowell y Rose-Innes, (1980)].

El *fenómeno de electrificación* también se presenta cuando se ponen en contacto un material sólido (en particular un metal) y un líquido. Para este caso, las impurezas que puedan estar presentes en el líquido y los cambios térmicos en el par sólido-líquido son factores importantes en dicho fenómeno. Por ejemplo, si se tiene un líquido aislante con impurezas de carga positiva en contacto con una superficie sólida, las moléculas del líquido, incluyendo las impurezas, pueden ser adsorbidas en la superficie del sólido. Ahora, si al inicio del contacto tanto el líquido como el sólido se encontraban en equilibrio eléctricamente hablando, entonces, debido a la pérdida de cargas positivas en el volumen del líquido se presenta un exceso de cargas negativas en el mismo. Estas cargas son a su vez atraídas hacia la superficie sólida por la presencia de las cargas positivas en ésta (ver figura 1.12).

La separación de las cargas positivas y negativas en la interfase sólido-líquido origina un aumento del campo eléctrico en el líquido, el cual hace que los iones del líquido se redistribuyan. Es decir, los iones negativos restantes del líquido son atraídos hacia la superficie y los positivos son repelidos. Debido a esta redistribución de cargas, la concentración de iones negativos se incrementa cerca de la interfase, dejando con menos iones negativos el volumen del líquido, y al mismo tiempo la concentración de los iones positivos en la pared sólida ya no aumenta.

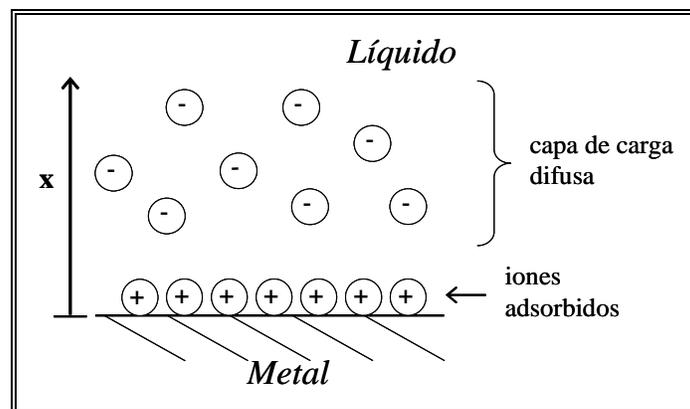


Figura 1.12.- Representación esquemática de la doble capa eléctrica formada en la interfase entre un líquido y un sólido.

Como la difusión de las cargas se opone a la redistribución causada por el campo eléctrico originado por la superficie cargada, entonces eventualmente el flujo originado por la difusión y el flujo eléctrico se balancean y la interfase llega a estar en equilibrio. La superficie cargada y la capa difusa de iones contrarios contenidos en el líquido, juntos constituyen una *doble capa eléctrica* (ver figura 1.12).

Durante la formación de *la doble capa eléctrica* se supone que la carga se distribuye uniformemente sobre la superficie sólida, y que los iones negativos de la parte difusa de la doble capa son puntos cargados. Si, además, se conoce la densidad de carga en un espacio del volumen, en principio se puede calcular el campo eléctrico a través de dicho volumen por medio de la ley de Gauss [Reitz y Milford, (1969)], la cual se expresa como:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{q_v}{\epsilon\epsilon_0} \quad (54)$$

donde \vec{E} es el campo eléctrico y q_v es la densidad de carga volumétrica con unidades de C/m^3 . Además, se sabe que el campo eléctrico proviene de un gradiente de un potencial (por ser un campo conservativo) es decir,

$$\nabla \varphi = \vec{E} \quad (55)$$

Sustituyendo la ecuación (55) en la ecuación (54) se obtiene que:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{q_v}{\epsilon\epsilon_0} \quad (56)$$

donde ∇^2 representa el laplaciano del potencial φ . La ecuación (56) es conocida como la ecuación de Poisson.

Durante la formación de *la doble capa eléctrica*, los iones o cargas que se encuentran en el líquido están siempre expuestos a cambiar de posición por efectos térmicos y movimientos de difusión de los demás iones produciendo una distribución uniforme de los iones en el líquido. Para describir el comportamiento del campo eléctrico el cual es originado por la distribución de carga eléctrica en el líquido, se usa la ecuación (56) y se expresa como:

$$\nabla^2 V = -\frac{q}{\epsilon\epsilon_0} \quad (57)$$

donde V es la diferencia de potencial producida entre el líquido y la pared sólida.

Por otro lado, para describir la distribución de cargas en el líquido debido al proceso de difusión se utilizará la ecuación de Boltzmann, la cual matemáticamente se escribe como:

$$n^j = n_0^j \exp\left(-\frac{ez^j V}{kT}\right) \quad (58)$$

donde z^j es la valencia del j -ion, k es la constante de Boltzmann, la cual tiene un valor de $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, T es la temperatura absoluta y n_0^j y n^j son el número de iones en el líquido al inicio y durante el proceso de difusión, respectivamente [Russel *et al.*, (1989)].

Aplicando la ecuación de Boltzmann para una concentración de iones positivos $n^+(x)$ y iones negativos $n^-(x)$ en una posición x del líquido (ver figura 1.12) se obtiene [Taylor y Secker, (1994)]:

$$n^+(x) = n_e \exp\left(-\frac{eV(x)}{kT}\right) \quad (59a)$$

$$n^-(x) = n_e \exp\left(\frac{eV(x)}{kT}\right) \quad (59b)$$

donde e es la carga eléctrica, n_e es el número de iones en el líquido, $V(x)$ es un potencial que depende de la posición (x).

La presencia de iones positivos y negativos en el líquido generan una distribución de carga $q_e(x)$ en el volumen del mismo. Ahora, si se supone que para una distancia lejos de la superficie sólida (ver figura 1.12) la densidad de carga generada por los iones positivos y negativos es la misma, es decir, se cumple $n = n^+(\infty) = n^-(\infty)$ la densidad de carga en un punto del líquido se escribe como:

$$q_e(x) = e \left[n^+(x) - n^-(x) \right] \quad (60)$$

Entonces, de acuerdo a la suposición anterior la densidad de carga total está dada por la ecuación (60). Si se sustituyen las ecuaciones (59a) y (59b) en la ecuación (60) se llega a la siguiente expresión:

$$q_e(x) = -en_e \left[\exp\left(\frac{eV(x)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{eV(x)}{kT}\right) \right] \quad (61)$$

La ecuación (61) representa la densidad de carga en función de la posición y para el caso de un tubo representa la densidad de carga en una posición radial $q_e = q_e(r)$.

Si se sustituye la ecuación (61) en la ecuación (57) se tiene:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{en_e}{\epsilon\epsilon_0} \left[\exp\left(\frac{eV(x)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{eV(x)}{kT}\right) \right] \quad (62)$$

La ecuación (62) describe la variación de la diferencia de potencial como función de la posición en el par sólido-líquido.

Por otro lado, si aumenta la temperatura del sistema compuesto por la superficie sólida y el líquido, entonces, en dicho sistema solamente existen fuerzas correspondientes a las fuerzas electrostáticas y las fuerzas producidas por la energía cinética de los iones debido a su movimiento térmico. Ahora, para resolver la ecuación (62) se supone que $eV(x) \ll kT$, es decir, la energía térmica que adquieren los iones del líquido contribuye más a la energía en el líquido que la debida al campo eléctrico. Tomando en cuenta la suposición anterior, se llega a que la solución de la ecuación (62) está dada por:

$$V(x) = V_0 \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right) \quad (63)$$

donde V_0 es el potencial en la *doble capa eléctrica* y δ su espesor, el cual está dado por:

$$\delta = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{2n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (64)$$

La movilidad μ^* de los iones o cargas se relaciona con el coeficiente de difusión D_* , el cual tiene unidades de m^2/s , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{\mu^*}{D_*} = \frac{e}{kT} \quad (65)$$

la ecuación (65) es conocida como la relación de Einstein [Taylor y Secker, (1994)].

Despejando el término kT de la ecuación (65) para sustituirlo en la ecuación (64) se tiene:

$$\delta = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 D_*}{2n_e \mu^* e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (66)$$

la ecuación (66) indica que en líquidos que presentan baja conductividad (baja movilidad) *la doble capa eléctrica* se extiende más hacia el centro del ducto. En otras palabras, es más gruesa (ver ecuación 47).

Si se sustituyen las ecuaciones (63) y (46) en la ecuación (66) y si además, se supone que ambas especies de iones tienen movilidad idéntica se tiene como resultado:

$$\delta = (D_* \tau^*)^{\frac{1}{2}} \quad (67)$$

En la ecuación (61) aparece el término $\exp\left(-\frac{eV(x)}{kT}\right)$, haciendo la suposición de que $eV(x) \ll kT$. Con un desarrollo en series de Taylor de dicho término la ecuación (61) se transforma en:

$$q_e(x) = -en_e \left[\frac{2eV(x)}{kT} \right] \quad (68)$$

En la solución de la ecuación (62) se obtuvo que $V(x) = V_0 \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)$, sustituyendo este valor en la ecuación (68) se tiene:

$$q_e(x) = -\frac{2n_e e^2}{kT} V_0 \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right) \quad (69)$$

introduciendo δ de la ecuación (66) en la ecuación (69) finalmente se obtiene la expresión:

$$q_e(x) = -\left[\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 V_0}{\delta^2}\right)\exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)\right] \quad (70)$$

La ecuación (70) indica que la densidad de carga eléctrica que se genera en el volumen del líquido decrece exponencialmente como función de la posición.

Por el teorema de conservación de la carga eléctrica, el par pared sólida-líquido en conjunto se tiene que mantener eléctricamente neutro, lo cual implica que la carga negativa neta que se presenta en la capa difusa tiene que ser igual a la carga positiva neta en la superficie sólida. Sobre la superficie sólida de área A se presenta carga positiva (Q_e) por los iones adsorbidos. Si se supone que Q_e está uniformemente distribuida en el área de la superficie (ver figura 1.12). Entonces, la carga Q_e distribuida en el volumen del líquido se escribe como:

$$Q_e = -\int_0^{\infty} A q_e(x) dx \quad (71)$$

donde $q_e(x)$ está dada por la ecuación (70). Sustituyendo el valor de $q_e(x)$ en la ecuación (71), esta última se expresa como:

$$Q_e = \int_0^{\infty} A \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 V_0}{\delta^2}\right) \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right) dx \quad (72)$$

resolviendo la integral de la ecuación (72) resulta:

$$Q_e = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{\delta}\right) V_0 \quad (73)$$

En la ecuación anterior se observa que la carga total en la capa difusa depende del potencial eléctrico generado por *la doble capa eléctrica*, el cual puede ser positivo o negativo. Además, su magnitud depende de la naturaleza del material sólido y de los iones del líquido.

En la formación de *la doble capa eléctrica* se supone implícitamente que el líquido adyacente a la superficie está en reposo. Cuando el flujo de iones es pequeño (usualmente esto se presenta en líquidos orgánicos), la doble capa es suficientemente extensa y llega a

estar sujeta a fuerzas hidrodinámicas. Sin embargo, cuando el líquido comienza a fluir, la parte difusa de *la doble capa* se deforma efectuando una separación de las cargas positivas y negativas que forman *la doble capa eléctrica*. Al presentarse el flujo, uno de los resultados obvios es que la parte difusa de la doble capa es barrida hacia afuera del conducto del flujo, como se representa en la figura 1.13. Este hecho da como resultado una corriente eléctrica (I_s) conocida como *corriente generada por flujo o corriente de chorro*. Esa corriente se genera debido al flujo de iones a través del conducto, y depende tanto de la longitud como del área transversal del conducto. La corriente medida a la salida del conducto es del mismo orden de magnitud pero de signo opuesto a la corriente que se mide en la superficie del mismo, ya que por cada ion negativo que abandona el conducto, un ion positivo se queda en la superficie, como se ilustra en la figura 1.13.

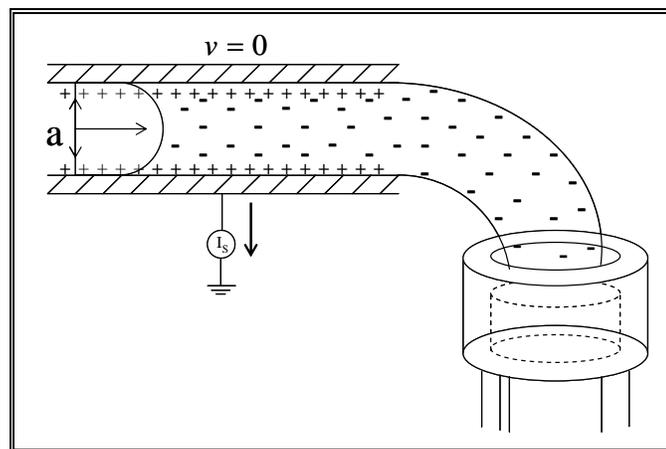


Figura 1.13.- Representación esquemática de la medida de la corriente producida por el flujo cuando el líquido fluye a través del conducto.

Para calcular la magnitud de la corriente producida por el flujo es necesario conocer la densidad de carga $q_e(x, z)$ del líquido a la salida del conducto y el perfil de velocidades $v(x)$ desarrollado por el fluido (si es posible para cada condición o régimen de flujo), el cual depende de la longitud del conducto. Si se supone que el conducto es un tubo de longitud L , entonces la *corriente de chorro* producida por el flujo es obtenida integrando el producto de la densidad de carga $q_e(r)|_L$ y la velocidad del fluido a través de la sección transversal del tubo, lo que resulta en:

$$I_s = 2\pi \int_0^a r q_e(r) \Big|_L v(r, z = L) dr \quad (74)$$

donde r es cualquier posición radial del tubo en el intervalo de $0 < r \leq a$ y z representa una longitud axial.

Como se observa implícitamente en la ecuación (74), la corriente producida por el flujo de iones depende de la posición radial y de la longitud del tubo; ya que el perfil de velocidades desarrollado por el líquido requiere de una longitud del tubo para que el flujo esté bien desarrollado. A continuación se analizan en detalle cada uno de los parámetros presentes en la ecuación (74).

Efectos de la velocidad del fluido: En condiciones de flujo bien desarrollado y estacionario, la densidad de carga estará representada por la ecuación (70). El perfil de velocidades desarrollado por un líquido newtoniano sometido a flujo a través de capilares, se representa por la siguiente ecuación:

$$v(r) = 2 \langle v \rangle \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad (75)$$

donde a es el radio del tubo y $\langle v \rangle$ es la velocidad promedio del fluido. Suponiendo que la velocidad del fluido en *la doble capa eléctrica*, la cual se encuentra confinada en una región delgada δ cerca de la pared del tubo ($\delta \ll a$) es lineal con respecto a la posición radial " r " y se expresa como:

$$v(r) = \left(\frac{4 \langle v \rangle r}{a} \right) \quad (76)$$

con la condición de que $a - \delta \leq r \leq a$. Entonces, si se sustituye la ecuación (70) y el perfil de velocidades lineal (ecuación 73) en la ecuación (74) y considerando un radio del tubo muy grande (infinito), *la corriente de chorro infinita* (I_∞) se representa por:

$$I_\infty = -2\pi a \int_0^\infty \left(\frac{4 \langle v \rangle r}{a} \right) \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 V_0}{\delta^2} \right) \exp\left(-\frac{r}{\delta}\right) dr \quad (77)$$

como la capa es muy delgada y está confinada entre $a - \delta < r \leq a$, entonces, integrando la ecuación anterior se obtiene que:

$$I_{\infty} = -8\pi\epsilon\epsilon_0\xi \langle v \rangle \quad (78)$$

donde ξ es el potencial zeta[†] [Russel *et al.*, (1989)] y representa el potencial en un plano de corte muy delgado situado en la pared del tubo [Taylor y Secker, (1994)].

Efectos de la longitud del tubo: Cuando el tubo es suficientemente largo la doble capa eléctrica se forma totalmente y se estabiliza en la interfase líquido-pared sólida [Taylor y Secker, (1994)]. Taylor *et al.*, en 1974 dedujeron que I_s es pequeña en magnitud para tubos cortos, pero se incrementa a un valor máximo conforme la longitud del tubo se aumenta. Para determinar la dependencia explícita es necesario considerar simultáneamente los efectos de conducción, de difusión y convección en la densidad de la carga del líquido [Gavis y Koszman, (1961)].

La ecuación general de continuidad, la cual describe la densidad de carga $q_e(r, z)$ de un líquido fluyendo a través de un tubo incluyendo una posición radial "r" y una distancia axial "z" está dada por:

$$v(r)\frac{\partial q_e(r, z)}{\partial z} - \frac{D_*}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial q_e(r, z)}{\partial r}\right) + \frac{q_e(r, z)}{\tau^*} = 0 \quad (79)$$

La ecuación (79) fue resuelta por Gavis y Koszman, (1961) para condiciones de flujo turbulento y obtuvieron que la corriente producida por el flujo I_s es:

$$I_s = I_{\infty}\left[1 - \exp\left(-\frac{L}{\langle v \rangle \tau^*}\right)\right] \quad (80)$$

donde L es la longitud del tubo y I_{∞} está dada por la ecuación (78). En la ecuación (80) se observa que el término $\left(\frac{L}{\langle v \rangle}\right)$ representa un tiempo conocido como *tiempo de residencia*[‡].

†.- Potencial que se presenta en la superficie de corte.

‡.- Es el tiempo que tarda un elemento de fluido en atravesar todo el tubo para una condición de flujo dada.

De la ecuación (80) se tiene que para tiempos de residencia largos, I_s se incrementa hasta alcanzar valores comparables a la *corriente de chorro* producida en tubos de longitud infinita la cual está dada por la ecuación (80). Este hecho sucede cuando el tiempo de residencia excede el tiempo de relajación dieléctrica del fluido, es decir; $(\tau^* \ll L/v)$.

Efectos de la conductividad del líquido: De la solución que obtuvieron Gavis Koszman, (1961) se observa que la conductividad tiene una influencia en el grado de electrificación de un líquido fluyendo a través de un tubo. Es decir, cuando la conductividad es baja (usualmente asociada a líquidos puros) I_s es baja también. Sin embargo, cuando la conductividad aumenta, la I_s se incrementa rápidamente. En otras palabras, cuando se incrementa la conductividad del líquido, el tiempo de relajación dieléctrica decrece [ver ecuación (53)].

Por otro lado, si se realiza un experimento para estudiar un líquido manteniendo fija la longitud del tubo, y si se observa que I_s se incrementa durante el experimento, significa que el tiempo de relajación (τ^*) está decreciendo (ver ecuación 80), o que el material está aumentando su conductividad. Entonces, si la conductividad aumenta, se espera que la corriente se sature a valores correspondientes de I_∞ (ver ecuación 80). Sin embargo, Taylor *et al.*, (1974) encontraron que la corriente presenta un valor máximo y después comienza a decaer. La existencia de dicho valor máximo y decaimiento de la carga eléctrica se discutirán con mayor detalle en la parte de resultados de esta tesis.

Capítulo 2

Antecedentes

En este capítulo se presenta una breve descripción de las principales características, propiedades y aplicaciones de los polietilenos. Posteriormente se mencionan y se describen los métodos existentes para eliminar o posponer las distorsiones, como la piel de tiburón y el flujo con adherencia y deslizamiento (“*stick-slip*”) en polímeros y en particular en el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Además, se presenta el estado del arte respecto a los mecanismos de electrificación en polímeros y la influencia que tienen los parámetros de procesamiento en el *fenómeno de la electrificación*.

2.1 Estructura de los polímeros

Un polímero es una macromolécula que contiene grupos de átomos. Dichos grupos de átomos son llamados unidades repetitivas o unidades estructurales, los cuales se conectan por medio de enlaces covalentes. En algunos polímeros cada una de las unidades repetitivas se encuentra conectada con otras, lo que da como resultado una estructura de cadena conocida como “macromolécula lineal” (ver figura 2.1a). Existen otros polímeros en los que sus unidades repetitivas se encuentra conectada a tres o más unidades estructurales, esta estructura forma las llamadas “moléculas ramificadas” (ver figura 2.1b). En los materiales poliméricos, su estructura molecular depende de la configuración de los átomos a lo largo de la cadena principal. Los cambios que pueden llegar a presentarse en la configuración modifican las propiedades físicas de los polímeros como son el grado de cristalinidad y la temperatura de fusión entre otras [Riande y colaboradores, (2000)].

Por otro lado, del gran número de polímeros que existen, sólo estaremos interesados en la familia de los polietilenos. La familia de estos materiales poliméricos está conformada básicamente por el polietileno de baja densidad (LDPE por las siglas en inglés low density

polyethylene), el polietileno de media densidad (MDPE por las siglas en inglés medium density polyethylene), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y el polietileno de alta densidad (HDPE por las siglas en inglés high density polyethylene).

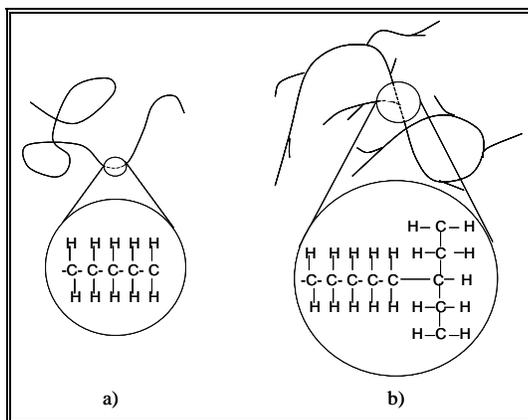


Figura 2.1.- Representación esquemática de la estructura de los polímeros a) lineal y b) ramificada.

El LDPE presenta muchas ramificaciones cortas en su estructura. Estas producen un empaquetamiento poco compacto, lo que hace que su densidad sea baja, del orden de 0.910 g/cm^3 a temperatura ambiente. El LLDPE tiene ramificaciones más cortas a las que presenta el LDPE, lo que provoca que tenga una densidad mayor (está en el intervalo de $0.915\text{-}0.925 \text{ g/cm}^3$). El MDPE presenta pocas ramificaciones en su estructura y su densidad es del orden de $0.926\text{-}0.940 \text{ g/cm}^3$. El polietileno de media densidad debido a las ramas que presenta no alcanza la densidad del HDPE. Este último carece casi totalmente de ramificaciones, lo que le permite un empaquetamiento más compacto y por lo tanto tiene una densidad mayor ($0.941\text{-}0.960 \text{ g/cm}^3$) a los polietilenos mencionados anteriormente [Rubin (2002)].

En particular, el LLDPE es un copolímero[†] que contiene unidades repetitivas de etileno [$\text{CH}_2=\text{CH}_2$] y unidades repetitivas de una α -olefina[‡] o comonómero, donde esta última puede ser el 1-buteno [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$], el 1-hexeno [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$] ó el 1-octeno [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$]. El LLDPE presenta una estructura lineal con cadenas laterales (ramificaciones) con una longitud que depende de la α -olefina empleada. Por ejemplo, si la α -olefina empleada es el 1-hexeno las ramas corresponden a un grupo con cuatro carbonos [$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$].

[†].-Macromolécula obtenida a partir de una síntesis de dos monómeros.

[‡].-Hidrocarburos insaturados que contienen enlaces dobles en el primer carbono de su estructura.

Los nuevos tipos de polietilenos lineales de baja densidad se basan en la catálisis de metallocenos (mLLDPE). La catálisis de metallocenos está basada principalmente en el uso del grupo IV de los metales de transición (principalmente el titanio y el zirconio). Los LLDPE sintetizados con metallocenos tienen diferencias significativas en su estructura con respecto a los LLDPE sintetizados con catalizadores convencionales como los de Ziegler-Natta [Prasad, (1999)]. Por ejemplo, cuando se usan los metallocenos como catalizadores, se obtienen los LLDPE con una distribución de unidades repetitivas de α -olefina aleatoriamente distribuidas sobre la cadena principal, con una distribución de pesos moleculares (DPM) estrecha y ramificaciones cortas en su estructura [Prasad, (1999); Kokko, (2002)].

Los mLLDPE que actualmente son comerciales muestran una variedad de características de entre las cuales sobresalen los intervalos amplios de densidad en estado sólido. Por ejemplo, los materiales que presentan una densidad entre 0.885-0.863 g/cm³ contienen muchas ramas en su cadena principal. Los mLLDPE con densidad en el intervalo de 0.886-0.935 g/cm³ exhiben pocas ramas en su estructura y de la misma manera un mejor empaquetamiento con respecto a los mLLDPE antes mencionados [Prasad, (1999)]. La densidad en los polietilenos lineales sintetizados con metallocenos es un parámetro importante, ya que éste proporciona información sobre el porcentaje de unidades repetitivas constituidas por la α -olefina que se encuentran en el material polimérico. Es decir, si el mLLDPE es de baja densidad, éste presentará una mayor cantidad de α -olefina en su estructura comparado con un mLLDPE de alta densidad [Alamo y Mandelkern, (1989)].

La cantidad de unidades repetitivas de α -olefina en la estructura de los polietilenos lineales de baja densidad repercute en las propiedades de estos polímeros. Un gran porcentaje de α -olefina en las cadenas de los mLLDPE se refleja en un ineficiente empaquetamiento de las moléculas debido al número de ramas que introducen éstas en la estructura del material. Este hecho produce una disminución en el reacomodo compacto de las macromoléculas conocido como grado de cristalización de los polímeros (del orden de 40-27%). En otras palabras el gran número de ramificaciones que se presentan de forma aleatorias en los mLLDPE ocasionan que estos materiales exhiban una estructura desordenada conocida como estructura amorfa [Alamo y Mandelkern, (1989); Alamo *et al.*, (1993); Prasad, (1999)].

Otra propiedad física en la que influye el porcentaje de las unidades repetitivas de α -olefina en la estructura del material polimérico es en su temperatura de fusión. Es decir, conforme aumenta el porcentaje de α -olefina, la temperatura de fusión de los polímeros lineales de baja densidad muestra una disminución en su temperatura de fusión (ver figura 2.2). Este hecho probablemente se debe a la pérdida del grado de cristalización de estos materiales [Nielsen, (1974); Alamo y Mandelkern, (1989); Alamo *et al.*, (1993); Prasad, (1999)].

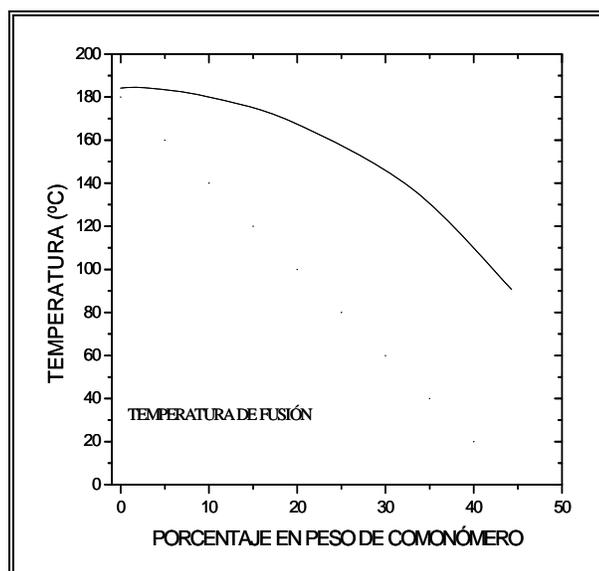


Figura 2.2.- Representación esquemática del decaimiento de la temperatura de fusión del material polimérico con el aumento del comonomero [Nielsen, (1974)].

Un gran porcentaje de comonomero en los polietilenos lineales sintetizados con metalocenos presentan una disminución en la resistencia a la tensión [Kennedy y colaboradores, (1995); Prasad, (1999)]. Por otro lado, los mLLDPE muestran un aumento en la viscosidad con respecto a los LLDPE sintetizados con catalizadores convencionales debido a la disminución de ramificaciones [Vega y colaboradores, (1996); Carella, (1996); Kokko, (2002); García-Franco *et al.*, (2006)].

Por otro lado, los polietilenos exhiben propiedades fisicoquímicas diferentes entre ellos a pesar de tener una estructura química similar. Estas propiedades dependen de su estructura y repercuten en los procesos de transformación y en las múltiples aplicaciones

que puede tener cada uno de ellos. Por ejemplo, el HDPE y el LLDPE (los sintetizados con los catalizadores Ziegler-Natta y los sintetizados con metallocenos) presentan mejor resistencia al impacto y resistencia a la tensión, así como mejor resistencia química que las que muestran los LDPE. Sin embargo, el LDPE es el polietileno más barato en cuanto a costo se refiere para su producción y su procesamiento requiere bajos costos debido a que se puede procesar a más baja temperatura en comparación con el LLDPE, el mLLDPE y el HDPE.

Uno de los principales medios de transformación del polietileno es la extrusión. Sin embargo, en dicho proceso la presencia de inestabilidades de flujo y de distorsiones en el material extrudido limitan la velocidad de producción. Estas distorsiones provocan un deterioro en la apariencia del material, además de que reducen las propiedades mecánicas del producto.

A continuación se discuten las principales investigaciones realizadas en el campo de inestabilidades y distorsiones que se presentan en los polímeros fundidos.

2.2 *Inestabilidades y distorsiones producidas durante el flujo de polímeros fundidos*

Todos los polímeros fundidos, ya sean de estructura lineal o ramificada, exhiben distorsiones e inestabilidades de flujo cuando se someten a extrusión. Las distorsiones e inestabilidades de flujo repercuten en pérdidas económicas para las industrias dedicadas al procesamiento de dichos materiales. Debido a esta razón se han realizado muchos estudios con el fin de eliminar o retardar la aparición de distorsiones e inestabilidades de flujo en el procesamiento de polímeros fundidos. La presencia de distorsiones sobre los extrudidos han sido asociadas con inestabilidades de flujo [Larson, (1992)] o con la violación de la condición de no deslizamiento en la superficie de los dados de extrusión [Ramamurthy, (1986); Kalika y Denn, (1987)].

La existencia de inestabilidades de flujo durante la extrusión de polímeros fundidos generalmente se refleja en un comportamiento no monótono de la curva de flujo (esfuerzo de corte *versus* rapidez de deformación) cuando se alcanza un valor crítico en el esfuerzo de corte (τ_c). Bagley y colaboradores (1958) fueron los primeros que reportaron este comportamiento. Una curva de flujo no monótona se ilustra en la figura 2.3. En esta curva

se muestran tres diferentes regiones, las cuales corresponden a diferentes regímenes de flujo.

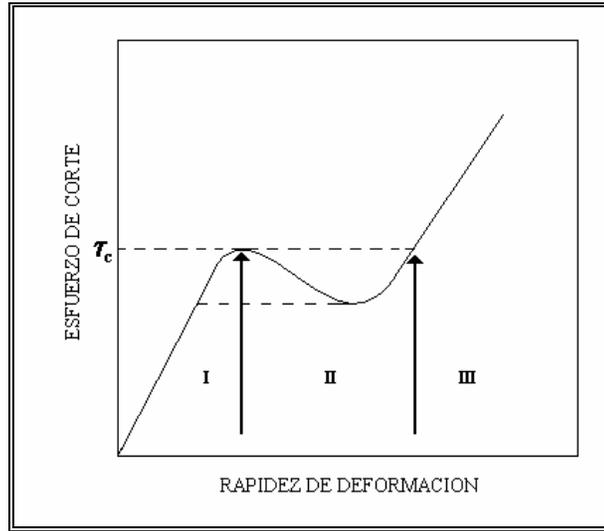


Figura 2.3.- Representación de una curva de flujo no monótona.

A baja rapidez de deformación, correspondiente a la región I ($\tau < \tau_c$), el flujo es estable y es en estas condiciones cuando aparece la primera distorsión superficial conocida como *piel de tiburón* (ver figura 2.4). Esta distorsión consiste de grietas semiregulares de pequeña amplitud (menos del 10% del diámetro del extrudido) perpendiculares a la dirección de flujo. La *piel de tiburón* comúnmente se presenta en polímeros lineales con distribución de pesos moleculares estrecha.

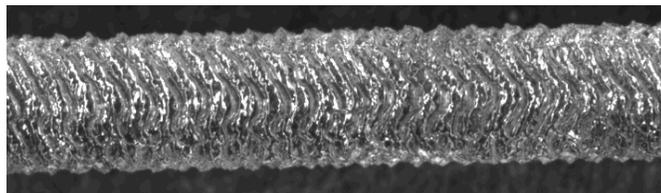


Figura 2.4.- Piel de tiburón de un LLDPE

Conforme se aumenta la velocidad de procesamiento (rapidez de deformación) se alcanza el esfuerzo de corte crítico ($\tau = \tau_c$) y se llega a la región II de la curva de flujo, en la cual el flujo se vuelve inestable. En este régimen se presenta una distorsión como tipo *bambú* en algunos polímeros lineales como el LLDPE y el HDPE. Esta distorsión se

manifiesta mediante la aparición de partes lisas y partes con *piel de tiburón* en la superficie del extrudido (como se observa en la figura 2.5) y está asociada con un flujo en donde existe adherencia y deslizamiento del polímero en la superficie del dado de extrusión. La inestabilidad del flujo en esta región depende de la variable de proceso que se controle. Es decir, si la extrusión se lleva a cabo a velocidad de extrusión controlada, el sistema responde con oscilaciones cuasi-periódicas en la presión, las cuales indican que el esfuerzo es multivaluado. Durante las oscilaciones, la parte con *piel de tiburón* en el extrudido corresponde a un aumento en la presión relacionado con la adherencia, mientras que la parte lisa coincide con la disminución en la presión y se relaciona con el deslizamiento (ver figura 2.5). Cuando se controla la velocidad del tornillo, la rapidez de deformación oscila entre las regiones I y III. Pero, si la extrusión se realiza a presión controlada (esfuerzo controlado) entonces, ocurre un incremento repentino en el gasto volumétrico conocido como *flujo repentino* el cual provoca que la rapidez de deformación salte hasta alcanzar la región III. En otras palabras cuando se controla el esfuerzo de corte, la región II en la curva de flujo es una zona prohibida.

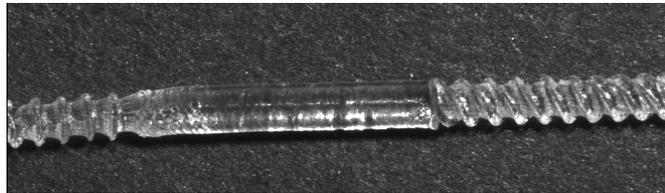


Figura 2.5.- Distorsión característica presente durante el régimen de flujo con adherencia y deslizante en un LLDPE

Finalmente, si la velocidad de extrusión se sigue aumentando, el esfuerzo también se incrementa y rebasa el valor del esfuerzo crítico ($\tau > \tau_c$), por lo que el flujo se lleva a cabo en la región III de la curva de flujo (ver figura 2.3). En esta región, ocurre otro tipo de distorsión conocida como *fractura gruesa del fundido* (ver figura 2.6). Este tipo de distorsión la presentan todos los polímeros después de alcanzar una rapidez de extrusión crítica. La *fractura gruesa* a diferencia de la *piel de tiburón* es de gran amplitud e involucra típicamente grandes variaciones en el espesor del extrudido (más del 10% del diámetro del

extrudido). Su inicio está relacionado con la estructura del polímero y con el patrón de flujo en la entrada del dado de extrusión [Piau *et al.*, (1990)].

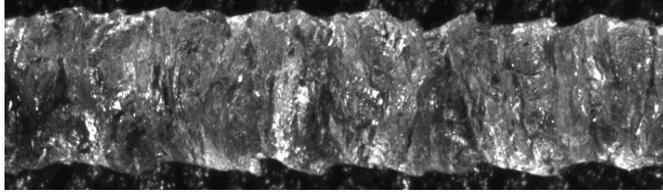


Figura 2.6- *Fractura gruesa presentada por un LLDPE*

2.2.1 Eliminación de inestabilidades y distorsiones durante la extrusión de polímeros fundidos

Se han propuesto diferentes formas para retrasar o eliminar las distorsiones e inestabilidades de flujo que se presentan durante el procesamiento de materiales poliméricos. A continuación se enlistan algunas de las diferentes propuestas reportadas en la literatura.

i) Usar polímeros con distribución de peso molecular (*DPM*) ancha o polímeros de bajo peso molecular. Esto permite posponer la aparición de la *piel de tiburón* en LLDPE, debido a que los polímeros de bajo peso molecular y los polímeros con *DPM* ancha tienen una recuperación más rápida que la que presentan los polímeros de alto peso molecular y los polímeros de *DPM* angosta, respectivamente [Cogswell, (1977)].

ii) Otra manera de retardar la aparición de la *piel de tiburón* es aumentando la temperatura de trabajo. Esta acción tiene como objetivo reducir la viscosidad de los polímeros fundidos para tener una disminución en los niveles de esfuerzos que se generan por cualquier tipo de deformación en el material [Cogswell, (1977)].

iii) Utilizando dados hechos de latón en los procesos de transformación. El uso de dados de latón favorece la obtención de extrudidos libres de *piel de tiburón* en LLDPE para ciertas condiciones de flujo [Ramamurthy, (1986); Person y Denn, (1997); Ghanta *et al.*, (1999); Pérez-González y Denn, (2001)]. De acuerdo con lo reportado por Ghanta *et al.*,

(1999); y por Denn (2001), cuando se usan dados de latón se presenta el fenómeno de deslizamiento en el proceso, el cual se incrementa como función del esfuerzo de corte.

iv) Empleando aditivos que contienen fluoropolímeros o FPPA como ayuda de procesamiento. El uso de fluoropolímeros elimina la *piel de tiburón* y también el régimen inestable de flujo repentino en LLDPE [Migler y colaboradores, (2001); Guadarrama-Medina *et al.*, (2005)]. Cuando se usan fluoropolímeros como ayuda de procesamiento de materiales poliméricos se induce un deslizamiento fuerte.

Los fluoropolímeros generalmente son de bajo peso molecular y migran hacia la pared del dado cuando se encuentran bajo un campo de esfuerzos formando una capa delgada de algunas micras de espesor durante el proceso de extrusión [Stewart, (1993); Migler *et al.*, (1993)]. La existencia de esa capa hace que las moléculas del polímero que se encuentra en el volumen del fluido deslicen sobre ella [Stewart (1993); Migler *et al.*, (1993); Migler y colaboradores, (2001); Kharchenko *et al.*, (2003)]. Kharchenko y colaboradores (2003) sugirieron que el recubrimiento ocurre primero mediante la adsorción del fluoropolímero en la región de entrada del dado y posteriormente éste se transporta hacia la salida debido al campo de esfuerzos y es en esta zona en donde actúa suprimiendo la aparición de la *piel de tiburón*.

La existencia de deslizamiento durante la extrusión de polímeros fundidos produce fricción dinámica entre el fundido y la pared del dado, lo que provoca la aparición de carga eléctrica en la superficie del extrudido [Pérez-González y Denn, (2001); Pérez-González, (2001); Pérez-Trejo y colaboradores, (2004); Guadarrama-Medina *et al.*, (2005)]. Este fenómeno conocido como *electrificación* se describe a continuación.

2.3 Fenómeno de electrificación en polímeros fundidos

Existen muchos estudios de *triboelectrificación* en pares metal-polímero sólidos [ver por ejemplo Lowell, (1976); Elsdon y Mitchell, (1976); Duke y Fabish, (1976); Lowell y Rose-Innes, (1980)]. Este tipo de *triboelectrificación* no sólo se relaciona con la naturaleza química de los materiales en cuestión, sino también con las condiciones de trabajo tales como la temperatura, la velocidad de deslizamiento y el área real de contacto de los materiales, entre otras [Taylor y Lewis, (1971); Kornfeld, (1976); Lowell y Rose-Innes,

(1980); Ku y Liepens, (1987); Sviridenok *et al.*, (1999)]. Sin embargo, el *fenómeno de electrificación* para el caso de metales en contacto con polímeros fundidos ha sido poco estudiado [Vinogradov *et al.*, (1972); Taylor y colaboradores, (1974); Dreval *et al.*, (1984); Pérez-González y Denn, (2001); Pérez-González, (2001); Pérez-Trejo *et al.*, (2004); Tonon y colaboradores, (2005); Pérez-González, (2005)].

El primer estudio acerca del *fenómeno de electrificación* en polímeros fundidos fue realizado por Vinogradov *et al.* (1972). Estos investigadores midieron carga eléctrica durante la extrusión de polibutadienos fundidos por medio de un capacitor cilíndrico conectado a un electrómetro. Vinogradov y colaboradores no detectaron carga eléctrica en los extrudidos para esfuerzos de corte bajos, pero sí lo hicieron en el régimen de flujo inestable y en la región de alto corte. Además, observaron que en la región de altos esfuerzos, la acumulación de la carga dependía del peso molecular de los polímeros, y atribuyeron la presencia de carga eléctrica en el extrudido al deslizamiento en la interfase polímero-pared del dado.

En la misma época, Taylor *et al.* (1974), extrudieron polietileno de baja densidad, poliestireno y policarbonato a través de dados de diferente material (latón y aluminio). Estos investigadores realizaron medidas de carga eléctrica mediante la recolección del material fundido en una copa Faraday. Taylor y colaboradores reportaron la presencia de carga eléctrica en todos los polímeros que estudiaron para todas las condiciones de flujo que en particular siempre fueron estables. Estos autores atribuyeron la electrificación a un mecanismo de generación y desplazamiento de una *doble capa eléctrica*. Además, reportaron un valor máximo en la carga eléctrica para un poliestireno que contenía partículas de Al_2O_3 . Este valor máximo fue atribuido al incremento en la conductividad del polímero por la inserción de Al_2O_3 .

Diez años después, Dreval y colaboradores (1984) publicaron medidas de densidad de carga eléctrica en fluoropolímeros, poliisoprenos y polibutadienos fundidos sometidos a flujo a través de dados de acero de diferente longitud en condiciones de flujo inestable. Las mediciones de carga eléctrica las hicieron utilizando un capacitor cilíndrico conectado a un electrómetro. Estos investigadores encontraron que la densidad de carga variaba con la longitud de los dados y con la movilidad de las moléculas del polímero. Además, la densidad de carga eléctrica exhibió un valor máximo como función de la velocidad

promedio del fluido. Dreval y colaboradores atribuyeron la electrificación del fundido a un efecto mecánico-químico o deslizamiento producido en la interfase pared sólida-fundido.

En contraste con los resultados de Taylor *et al.* (1974), Vinogradov y colaboradores (1972); y Dreval *et al.* (1984) no detectaron carga eléctrica sobre los extrudidos en el régimen de flujo estable previo al flujo repentino.

Después del trabajo de Dreval y colaboradores (1984), el *fenómeno de electrificación* en polímeros fundidos se dejó de estudiar hasta años recientes, cuando Pérez-González y Denn (2001) reportaron electrificación en la extrusión de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) a través de dados hechos de latón. De acuerdo con la deducción de Vinogradov y colaboradores (1972); y Dreval *et al.* (1984), Pérez-González y Denn atribuyeron la electrificación del fundido al fenómeno de deslizamiento. Es decir, a una falla de adhesión entre las moléculas del polímero y la superficie del dado de latón. En contraste, cuando Pérez-González y Denn extrudieron el mismo polímero a través de dados de acero inoxidable, no detectaron carga eléctrica sobre la superficie de los extrudidos. La no existencia de carga eléctrica en la superficie de los extrudidos la atribuyeron a la ausencia de deslizamiento en el dado de acero.

La influencia del *fenómeno de deslizamiento* en la electrificación de polímeros fundidos fue estudiada por Pérez-González (2001); y Pérez-Trejo *et al.* (2004). En estos últimos trabajos se realizó la extrusión de polietilenos lineales de baja densidad a través de dados de acero y dados de latón, y se hicieron medidas de carga eléctrica por medio de un detector de punta acoplado a un electrómetro.

Pérez-González (2001) detectó una carga eléctrica despreciable sobre los extrudidos en condiciones de flujo previas y después del flujo inestable durante la extrusión del LLDPE empleando dados de acero. Sin embargo, en condiciones de flujo con adherencia y deslizamiento, la carga que midió el autor presentó un cambio de signo y aumentó en magnitud con respecto a la carga medida en condiciones de flujo estable. Pérez-González atribuyó el incremento de la carga eléctrica al deslizamiento fuerte que se presenta en ese régimen de flujo y la variación del signo en la carga eléctrica se lo adjudicó a un cambio en las superficies de interacción. Por otro lado, cuando Pérez-González (2001) usó el dado de latón, detectó la presencia de carga eléctrica en los diferentes regímenes de flujo I, II y III (ver figura 2.2). La magnitud de la carga que midió el autor fue superior a la magnitud de la

carga medida con el dado de acero. Con este resultado, Pérez-González sugirió que *el fenómeno de electrificación* se presenta desde el régimen de flujo estable en condiciones de deslizamiento. Este autor atribuyó el *fenómeno de electrificación* a un origen tribológico.

Por su parte, Pérez-Trejo *et al.* (2004) realizaron mediciones de carga eléctrica para diferentes condiciones de flujo en un amplio intervalo de temperaturas. Estos investigadores reportaron por primera vez la existencia de un valor máximo en la carga eléctrica generada en el LLDPE fundido como función de la velocidad de deslizamiento y del esfuerzo de corte, el cual sólo se observó bajo condiciones de deslizamiento fuerte. El valor máximo en la carga eléctrica se presentó a diferente esfuerzo de corte para las diferentes temperaturas de trabajo. El máximo se lo atribuyeron al decremento en la relación de la velocidad de deslizamiento y la velocidad promedio de fluido $\left(\frac{v_{desls}}{\langle v \rangle} \right)$ como consecuencia del adelgazamiento del polímero. De sus resultados Pérez-Trejo y colaboradores concluyeron que la generación de la carga eléctrica no es debida al efecto de la *doble capa eléctrica*, como lo sugirieron Taylor *et al.* (1974), ya que Pérez-Trejo *et al.* sólo detectaron carga eléctrica en los extrudidos cuando se presentó el deslizamiento (trabajaron con dados de latón) y el efecto de la doble capa se observa aún sin deslizamiento [Taylor y colaboradores, (1974)]. Además, concluyeron que la generación de la carga eléctrica en los extrudidos se debió al mecanismo de *triboelectrificación*.

Recientemente, Tonon *et al.* (2005) realizaron medidas de carga eléctrica en la extrusión de un polietileno lineal de baja densidad (mLLDPE) utilizando una copa Faraday. Estos investigadores observaron que la magnitud de la carga medida en el régimen estable (superficie lisa del extrudido) es menor a la carga medida durante la aparición de la piel de tiburón en la superficie del extrudido. Tonon y colaboradores atribuyeron el aumento de la carga al fenómeno de deslizamiento, pero no descartaron la posibilidad de que la aparición de la carga eléctrica en los extrudidos también se deba a la generación de una *doble capa eléctrica* en la interfase fundido-metal. Estos autores, además, encontraron que la carga eléctrica presenta una dependencia con la movilidad de las moléculas del polímero, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Dreval *et al.* (1984).

Finalmente, Pérez-González (2005) realizó un gran número de experimentos con un dado de latón y midió simultáneamente las señales de carga eléctrica y de presión en el

régimen de piel de tiburón y en condiciones de flujo con adherencia y deslizamiento para un mLLDPE. En los diferentes experimentos, el autor observó que durante el régimen de flujo estable el signo de la carga eléctrica presentaba cambios. Además, la magnitud de la carga medida en este régimen fue menor comparada con la carga medida en condiciones de flujo inestable. Las diferencias en las magnitudes de la carga eléctrica generada en los diferentes regímenes de flujo sugieren dos mecanismos distintos de generación de carga eléctrica que están relacionados con las condiciones de flujo, ya sea con o sin deslizamiento.

Por todo lo expuesto anteriormente hay aún interrogantes sobre el origen de la *electrificación* de polímeros fundidos en extrusión. Así, en el presente trabajo nos avocamos a estudiar el efecto que tienen las características moleculares de los polímeros, el deslizamiento y la longitud del dado de extrusión en la *electrificación* de polietilenos lineales de baja densidad.

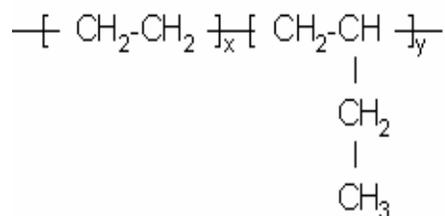
Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Características de los polímeros

En la parte experimental de esta investigación se estudió el fenómeno de *electrificación* durante la extrusión continua de polietilenos lineales de baja densidad como función del peso molecular de los polímeros, de las condiciones de frontera y de la razón longitud a diámetro del dado de extrusión.

Para conocer y estudiar la influencia del peso molecular en la electrificación de polímeros fundidos, se seleccionaron cuatro polietilenos lineales de baja densidad sintetizados con metallocenos (mLLDPE). Los polímeros fueron producidos por Aldrich con diferente índice de fluidez (*IF*). Los polietilenos seleccionados fueron proporcionados en gránulos con agentes antioxidantes y todos se reportan con una polidispersidad de 2 aproximadamente. En particular, los polímeros utilizados en esta investigación son copolímeros de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) y una α -oleofina de 1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Para este caso, los mLLDPE presentan una estructura lineal con cadenas laterales cortas, cuya longitud está determinada por un grupo de dos carbonos que forman un compuesto (CH_3-CH_2). La estructura química de los polietilenos lineales de baja densidad empleados en esta tesis se muestra a continuación:



donde x e, y indican el número de cada uno de los monómeros o unidades repetitivas.

En la siguiente tabla se presentan las principales características de los materiales poliméricos utilizados en el desarrollo de este trabajo.

Tabla 3.1 Polímeros utilizados en el desarrollo experimental

Material	Composición química	Características principales
mLLDPE No. Cat. 43,473-6	Copolímero (LLDPE) de etileno y 1-buteno	Índice de fluidez de 4.5 g/10 min. Densidad en sólido de 0.905 g/cm ³ Punto de fusión de 98 °C.
mLLDPE No. Cat. 43,472-8	Copolímero (LLDPE) de etileno y 1-buteno	Índice de fluidez de 3.0 g/10 min. Densidad en sólido de 0.878 g/cm ³ Punto de fusión de 60 °C.
mLLDPE No. Cat. 43,470-1	Copolímero (LLDPE) de etileno y 1-buteno	Índice de fluidez de 1.2 g/10 min. Densidad en sólido de 0.900 g/cm ³ Punto de fusión de 92 °C.
mLLDPE No. Cat. 43,469-8	Copolímero (LLDPE) de etileno y 1-buteno	Índice de fluidez de 0.8 g/10 min. Densidad en sólido de 0.880 g/cm ³ Punto de fusión de 60 °C.

En base al punto de fusión y a la densidad en estado sólido de los polímeros es evidente que los mLLDPE con IF = 1.2 y 4.5 g/10min. difieren en el peso molecular. Sin embargo, la proporción de 1-buteno con respecto al monómero de etileno debe ser similar. De igual forma se puede inferir que los polímeros con índice de fluidez de 0.8 y 3.0 g/10min. sólo difieren en el peso molecular. Además, la proporción de ramas de 1-buteno es mayor en estos últimos ya que tanto su temperatura de fusión como la densidad en estado sólido son menores que en el caso de los polímeros con IF = 1.2 y 4.5 g/10min.

3.2 *Estudio reológico de los polímeros empleados*

El estudio reológico de los polímeros se realizó mediante experimentos de flujo dinámico oscilatorio en un reómetro rotacional y mediante extrusión a través de capilares.

3.2.1 *Flujo dinámico oscilatorio*

Los experimentos de flujo dinámico oscilatorio se llevaron a cabo con el fin de obtener información de las propiedades viscoelásticas lineales, como son los valores del módulo elástico (G'), del módulo de pérdida (G'') y de la viscosidad compleja (η^*) así como los tiempos de relajación de los polietilenos listados en la tabla 3.1. Dichos experimentos se realizaron a una temperatura de 200 °C en un reómetro rotacional de la marca Paar Physica modelo UDS200 con un sistema de platos paralelos de 25 mm de diámetro.

En los experimentos oscilatorios primero se hizo un barrido de esfuerzos para determinar la región viscoelástica lineal de cada uno de los polímeros. Después se seleccionó un valor determinado del esfuerzo en la zona viscoelástica lineal para cada polímero y con ese valor del esfuerzo se realizó el barrido de frecuencias.

3.2.2 *Extrusión a través de capilares*

Los experimentos de extrusión se realizaron a una temperatura de 200 °C en un extrusor comercial marca Brabender modelo PL 2100 (ver figura 3.1). El extrusor se controla por medio de una computadora y cuenta con un husillo de 3/4" de diámetro y una razón longitud a diámetro de 25/1.

El extrusor está compuesto de una tolva de alimentación, la cual permite la dosificación del material hacia el cañón, que a su vez se encuentra rodeado por un sistema de calentamiento que permite la fusión del polímero. Dentro del cañón se encuentra el husillo, el cual tiene la función de desplazar al material continuamente a través del barril, compactar el material para crear una presión y hacerlo fluir a través del dado. El husillo se divide en tres zonas: alimentación, compresión y dosificación. La zona de alimentación tiene la función de coleccionar y desplazar al material hacia la parte delantera, en la que se inicia el calentamiento y la fusión del material. En la zona de compresión se completa la

fusión del material. En la zona de dosificación el material alcanza la presión requerida para la extrusión. El material compactado en la entrada del dado produce una presión, la cual fue medida por medio de un transductor de presión marca Dynisco™ que tiene un intervalo de medición de 0-10000 Psi. El transductor se encuentra cerca de la entrada del capilar y a su vez está conectado a la interfase de control y adquisición de datos del extrusor (ver figura 3.1), lo que permite que la presión medida se observe en tiempo real a través de la computadora.

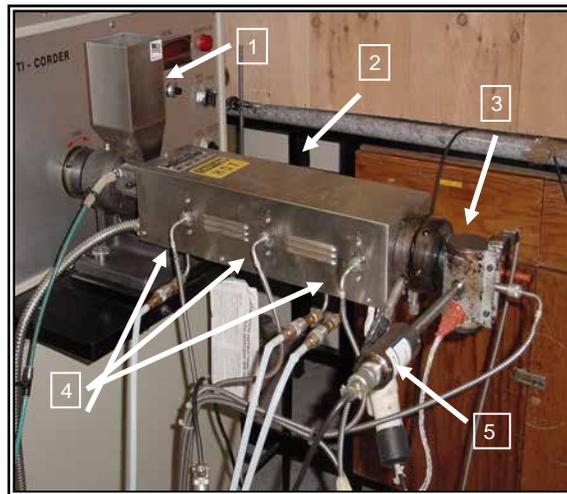


Figura 3.1.- Fotografía del extrusor mostrando sus partes principales 1.- Tolva, 2.-cañón, 3.- cabeza, 4.- calentadores y 5.- transductor de presión.

Para conocer la influencia de la longitud del dado de extrusión en la electrificación de polímeros fundidos, durante las pruebas de extrusión se utilizaron dados de diferente razón de longitud a diámetro. Las características principales de los dados utilizados en esta investigación se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Datos utilizados en el estudio de extrusión

Material	L/D	Diámetro (mm)	Ángulo de entrada
	15		
Acero inoxidable	20	1	Cónica de 60 °
	30		

Las diferentes velocidades de deformación para obtener la curva de flujo se lograron variando la velocidad del husillo, la cual puede ser seleccionada en un intervalo entre 0-100 *RPM*. Las cantidades que comúnmente se miden en este tipo de experimentos son el gasto volumétrico y la presión de extrusión. A partir de estas cantidades se pueden determinar la rapidez de deformación aparente y el esfuerzo de corte en la pared del capilar mediante las ecuaciones (24) y (25), respectivamente. Para la determinación del gasto volumétrico se utilizó una balanza, un cronómetro y la densidad de los polímeros a la temperatura de trabajo (200 °C), el valor medio de ésta fue de 0.754 gr/cm³ obtenida en un reómetro de capilar.

Antes de empezar las mediciones, el extrusor y los capilares fueron limpiados con Unipurge[®], la cual es una purga de polietileno con partículas de silicato. Este proceso se hizo con el fin de remover el material degradado que pudiera estar presente en el extrusor y en los dados.

Para identificar los mecanismos de electrificación en los polímeros fundidos se realizaron experimentos de extrusión con y sin deslizamiento. Para tener condiciones de deslizamiento fuerte en los dados se utilizó un aditivo Dynamar[®] FX-9613, el cual es un fluoropolímero de bajo peso molecular como ayuda de proceso de extrusión. El fluoropolímero se agregó en una concentración del 0.1% en peso en los diferentes polímeros.

La dilución del fluoropolímero en los polietilenos se realizó en dos etapas para alcanzar la concentración deseada de 0.1% en peso. En la primera etapa se hizo un *master batch* con un LLDPE Dowlex[®] 2101 fabricado por Dow Chemical al 97% en peso y Dynamar[®]. El *master batch* se procesó en un extrusor de doble husillo de marca Brabender CTSE-V y los filamentos obtenidos fueron peletizados. En la segunda etapa se realizaron las mezclas de cada uno de los polietilenos al 97% en peso con los gránulos del *master batch* obteniendo de esta manera el 0.1% en peso de Dynamar[®]. En los capítulos siguientes a la mezcla de LLDPE Dowlex[®]+Dynamar[®] se le va a denominar con el nombre de fluoropolímero para ayuda de proceso o FPPA (por las siglas en inglés fluoropolymer polymer processing additive).

Por otro lado, las condiciones de deslizamiento fuerte en el dado se obtuvieron extruyendo los diferentes polímeros+FPPA por un tiempo de aproximadamente dos horas

(*tiempo de inducción*) a una velocidad del husillo de 10 RPM. Durante ese tiempo de extrusión se observó que los extrudidos se presentaron libres de distorsiones superficiales. También, durante el tiempo de inducción la presión de extrusión disminuyó hasta alcanzar un valor estable. Después de este tiempo de inducción se iniciaron las medidas reológicas y de carga eléctrica en el material extrudido.

3.3 Medidas de carga eléctrica

Las medidas de carga eléctrica se realizaron por medio de una copa Faraday, la cual fue construida por John Chubb Instrumentation y tiene la capacidad de detectar cargas eléctricas superiores a 2000 pC (ver figura 3.2).

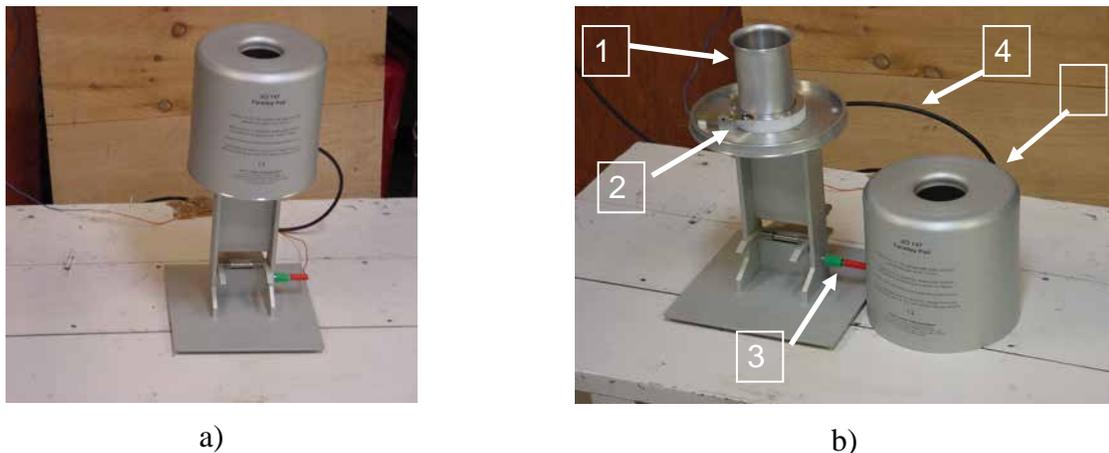


Figura 3.2.- Fotografía a) de la copa Faraday, b) copa Faraday mostrando sus partes principales. 1.- cilindro contenedor del material cargado, 2.- material aislante que separa las dos bases de la copa, 3.- conexión a tierra, 4.- conexión a la interfase y 5.- cilindro externo.

La copa Faraday consiste de un cilindro interno y uno externo. El cilindro interno tiene 52 mm de diámetro y 76 mm de altura mientras que el cilindro externo tiene una altura de 152 mm y un orificio con un diámetro de 52 mm por donde entra el polímero fundido. Los dos cilindros se encuentran colocados cada uno sobre una base de aluminio con diámetros de 52 mm y 150 mm, respectivamente. Las dos bases de aluminio están separadas por un material aislante para evitar el contacto entre ellas (ver figura 3.2b). El cilindro externo tiene la función de no permitir interacciones de la carga eléctrica que se encuentra en el

cilindro interno con los alrededores. El objetivo de utilizar la copa Faraday fue la determinación de la carga eléctrica absoluta en el material extrudido.

Para realizar los experimentos de carga eléctrica se acopló la copa Faraday a un electrómetro. El electrómetro fue diseñado y construido por el M. en C. Edgard Moreno García en el laboratorio de electrónica de la ESFM-IPN. El electrómetro es capaz de medir carga eléctrica en un intervalo de ± 5 C en un intervalo de seis escalas, las cuales van desde 10^{-11} hasta 10^{-6} C con un error de 0.3% del valor máximo de una escala.

Los experimentos de medición de carga eléctrica consistieron en recolectar en la copa Faraday el polímero fundido que salía por el dado de extrusión (ver figura 3.3). La carga eléctrica que presentó el polímero fundido fue transferida a la copa por inducción o conducción y ésta fue posteriormente enviada y almacenada en el capacitor del electrómetro. La carga eléctrica fue registrada en tiempo real mediante una computadora acoplada a una tarjeta de adquisición de datos con varios canales, la cual fue construida por National Instruments®. Un programa en el lenguaje gráfico G de LabView® fue desarrollado para almacenar y realizar la gráfica de las señales de carga eléctrica en tiempo real. Debido a los diferentes canales que la tarjeta de adquisición de datos tiene y al programa de LabView®, también las medidas de presión pueden ser adquiridas a diferentes tiempos de muestreo y registradas simultáneamente con las medidas de carga eléctrica.

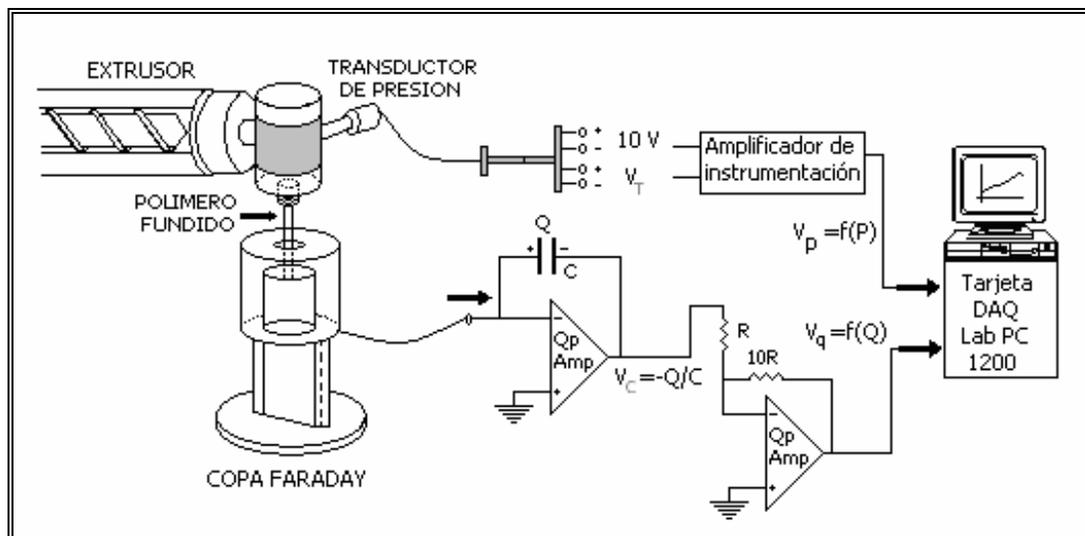


Figura 3.3.- Diagrama del sistema utilizado para la adquisición de datos de carga eléctrica y de presión.

Durante los experimentos de extrusión, y para todas las condiciones de flujo (con y sin deslizamiento) se midió la carga eléctrica que presentaron los extrudidos. Cuando se extrudieron los polímeros de índice de fluidez de 1.2 y 0.8 g/10min. sin fluoropolímero, se observó la inestabilidad de adherencia-deslizamiento acompañada por oscilaciones de presión. Debido a este hecho, se identificó la zona de la curva de flujo donde se presentaba dicha inestabilidad y se procedió a realizar las medidas de presión y carga eléctrica simultáneamente.

Las medidas de carga eléctrica para todas las condiciones de flujo estables se registraron a una frecuencia de 10 *datos/s*. Para el caso del régimen con adherencia y deslizamiento (para los polímeros con índice de fluidez de 1.2 y 0.8 g/10min.) en algunas ocasiones se realizaron medidas con una frecuencia de 100 *datos/s*. En la figura 3.4 se muestra una pantalla típica del programa utilizado con medidas simultáneas de carga eléctrica y de presión durante el régimen de flujo adherente-deslizante del polímero con índice de fluidez de 1.2 g/10min.

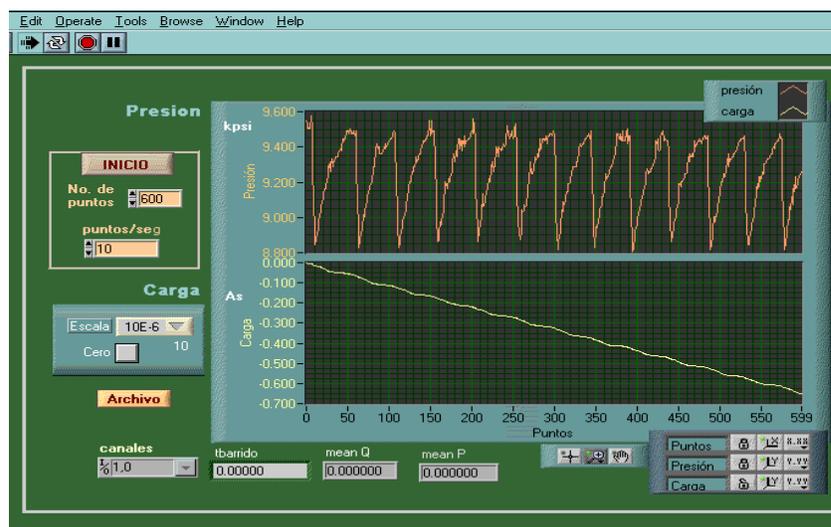


Figura 3.4.- Presentación de una pantalla típica con las medidas de carga eléctrica y oscilaciones de presión obtenidas con el sistema de adquisición de datos.

Finalmente, se obtuvieron fotografías con una cámara CCD (por las siglas en inglés Charge Coupled Device) Kodak Megaplug modelo ES1.0 de los extrudidos para diferentes condiciones de flujo.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos en este trabajo, primero se presentan los correspondientes a las pruebas dinámicas oscilatorias y después los de flujo en capilares y las medidas de carga eléctrica en los extrudidos. En el análisis de los experimentos de flujo en capilares se usaron los valores aparentes de la rapidez de deformación para construir las curvas de flujo.

Debido a que los polímeros utilizados en esta investigación presentan diferentes temperaturas de fusión y densidades en estado sólido, los resultados que se exponen en las siguientes secciones se agruparon por pares. Es decir, se comparan los resultados obtenidos con los polímeros con índice de fluidez de 0.8 y 3.0 g/10min., con una densidad en estado sólido de 0.88 g/cm³ y una temperatura de fusión de 60 °C por un lado; y por otro, los polímeros con IF = 1.2 y 4.5 g/10min., con una densidad en estado sólido de 0.90 g/cm³ y una temperatura de fusión de 92 y 98 °C, respectivamente.

4.1 *Estudio dinámico oscilatorio*

Los resultados obtenidos de los experimentos de flujo dinámico oscilatorio con los diferentes polietilenos puros se presentan en las figuras 4.1a-d, en la cuales se encuentran las gráficas de los módulos elástico G' y viscoso G'' ; y de la viscosidad compleja η^* como funciones de la frecuencia angular.

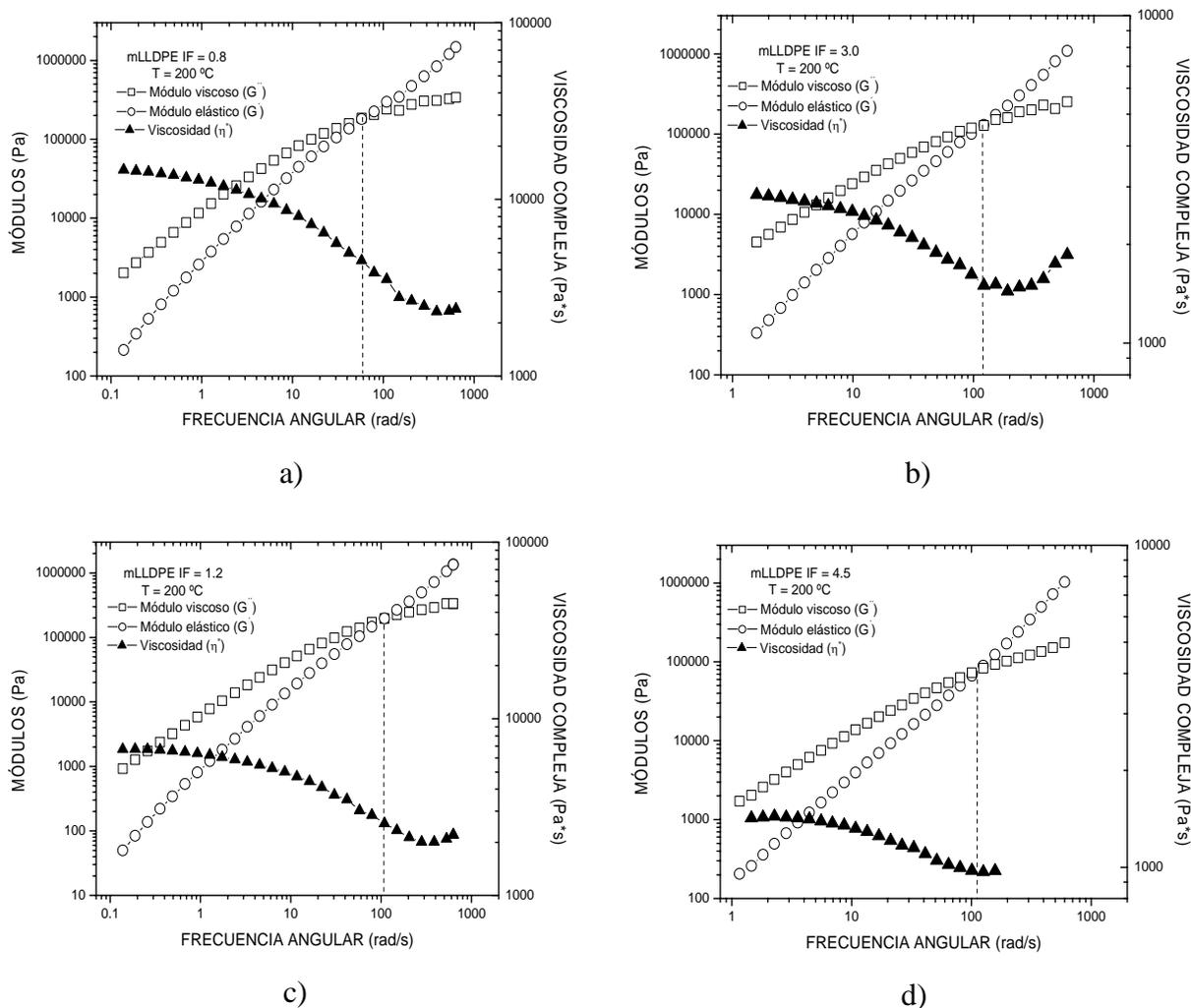


Figura 4.1.- Barrido de frecuencias a una temperatura de 200 °C de los polímeros con a) $IF = 0.8$, b) $IF = 3.0$, c) $IF = 1.2$ y d) $IF = 4.5$. La línea interrumpida indica la frecuencia angular a la que ocurre la intersección de los módulos.

En las gráficas de las figuras 4.1a-b y 4.1c-d correspondientes a los dos grupos de polímeros, se puede observar que al disminuir el índice de fluidez (al aumentar el peso molecular) de los polímeros, la intersección de los módulos elástico y viscoso se presenta a valores menores de frecuencia angular (tiempos de relajación más largos). Los valores de los tiempos de relajación, del módulo elástico (G') correspondiente a la frecuencia en donde se intersectan G' y G'' ; y de la viscosidad a cero corte (η_0) de los diferentes polímeros se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Tiempos de relajación

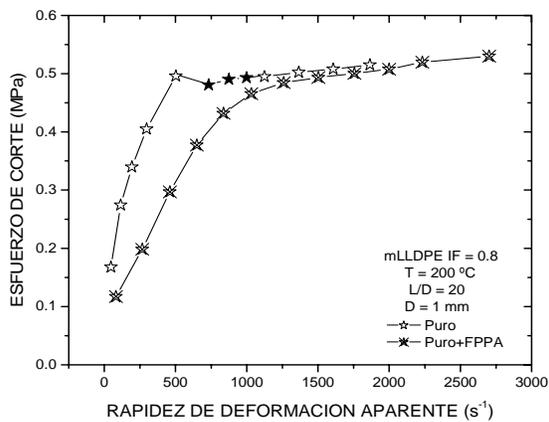
Índice de fluidez (g/10min.)	Tiempo de relajación (s)	G' (Pa)	η_0 (Pa*s)	ρ (g/cm ³)	Temperatura de fusión (°C)
0.8	0.0151	182290.39	14700	0.88	60
3.0	0.0082	133189.51	2840		
1.2	0.0092	201983.84	6720	0.90	92
4.5	0.0086	78167.78	1420		

Como se puede ver en la tabla 4.1, para el caso de los polímeros de índice de fluidez de 0.8 y 3.0 g/10min. el tiempo de relajación disminuye al disminuir el peso molecular, esto último se afirma al ver la misma tendencia en los valores de η_0 . Lo anterior es de esperarse ya que al disminuir el peso molecular el número de anudamientos físicos entre moléculas tiende a disminuir y por lo tanto aumenta su movilidad [Vinogradov y Malkin, (1980); Dreval *et al.*, (1984)]. La misma tendencia se observa para el par de polímeros con índice de fluidez de 1.2 y 4.5 g/10min., respectivamente.

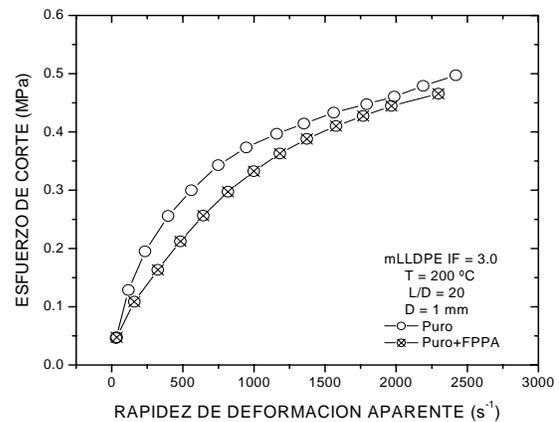
Si se comparan los valores de la viscosidad a cero corte η_0 de los polímeros con IF = 0.8 y 1.2 g/10 min. por un lado; y por otro los polímeros con índice de fluidez de 3.0 y 4.5 g/10min., se observa que los polímeros con IF = 0.8 y 3.0 g/10min. exhiben una viscosidad mayor comparada con la viscosidad que muestran los polímeros con índice de fluidez de 1.2 y 4.5 g/10min., respectivamente. La diferencia en la viscosidad que tiene cada uno de los polímeros es una consecuencia de la cantidad de 1-buteno que presentan los polímeros con IF = 1.2 y 4.5 g/10min. en su estructura comparada con el porcentaje que tienen los polímeros con índice de fluidez de 0.8 y 3.0 g/10min. [García-Franco *et al.*, (2006)]. Además el resultado está de acuerdo con las diferencias en la densidad y en la temperatura de fusión que tienen cada grupo de polímeros [Alamo y Mandelkern, (1989); Alamo *et al.*, (1993)].

4.2 Extrusión continua con y sin deslizamiento

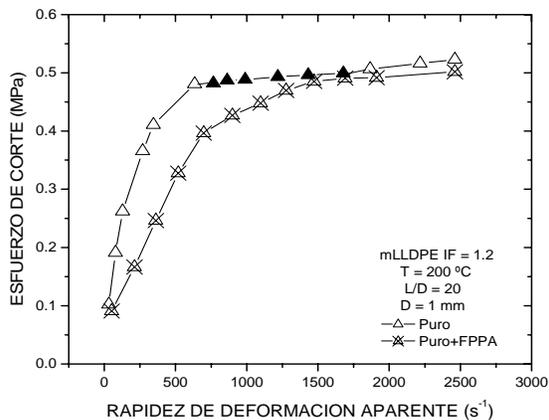
Las curvas de flujo obtenidas con el dado de acero de razón de longitud a diámetro de 20 para los cuatro polímeros con y sin fluoropolímero se presentan en las figuras 4.2a-d. En estas gráficas se puede observar que al disminuir el índice de fluidez se requiere de un esfuerzo de corte mayor para alcanzar una rapidez de deformación aparente dada al comparar las curvas de flujo de los polímeros con alto y bajo peso molecular en cada grupo (IF = 0.8 y 3.0 g/10min.) o (IF = 1.2 y 4.5 g/10min.). Este resultado es consistente con un aumento en la viscosidad de los polímeros al incrementar el peso molecular.



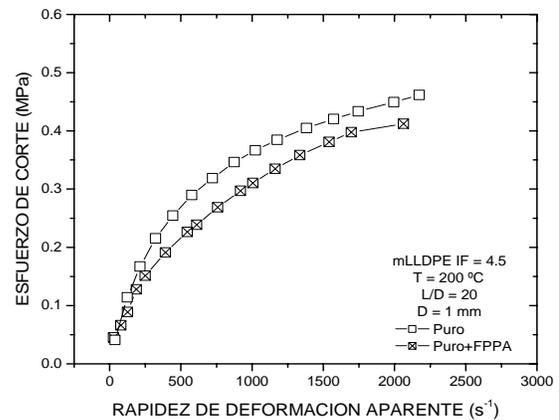
a)



b)



c)



d)

Figura 4.2- Curvas de flujo de los diferentes polímeros con y sin fluoropolímero obtenidas a una temperatura de 200 °C. a) IF = 0.8, b) IF = 3.0, c) IF = 1.2 y d) IF = 4.5. Los símbolos rellenos indican el valor promedio de las oscilaciones de presión en el régimen con adherencia y deslizamiento.

Durante la extrusión de los polímeros puros se observó la aparición del defecto de piel de tiburón en la superficie de los extrudidos. Esta distorsión se presentó a diferentes valores de rapidez de deformación aparente para los distintos índices de fluidez, lo que indica que el inicio de la piel de tiburón depende del peso molecular promedio de cada uno de los polímeros. Los valores de rapidez de deformación aparente a los cuales se inició la piel de tiburón se reportan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Inicio de la piel de tiburón

Índice de fluidez (g/10min.)	Valor de $\dot{\gamma}_{ap}$ (s ⁻¹)
0.8	46.60
1.2	82.40
3.0	345.82
4.5	463.39

Como se puede ver de los valores de rapidez de deformación aparente reportados en la tabla 4.2, la piel de tiburón apareció a valores más bajos conforme se incrementó el peso molecular de los polímeros. Este resultado posiblemente se deba un incremento en la elasticidad del polímero al aumentar su peso molecular [Cogswell, (1977)].

Conforme se aumentó la rapidez de deformación, el defecto de piel de tiburón se hizo más severo hasta convertirse en fractura gruesa del fundido, como se ilustra en las figuras 4.3-4.6, en las cuales se muestran los cambios en la morfología de los extrudidos para diferentes condiciones de extrusión.

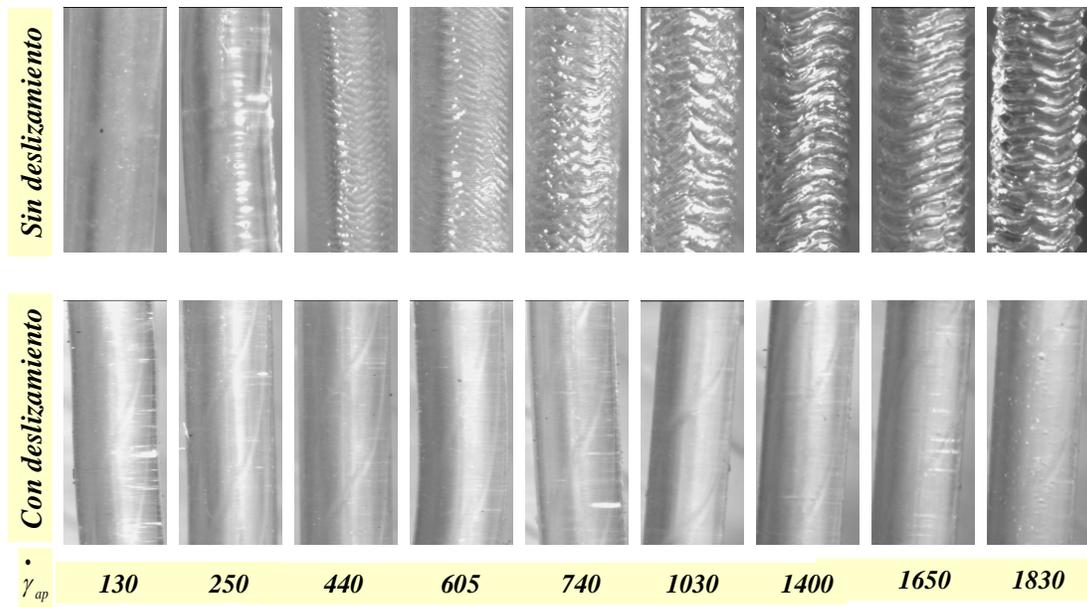


Figura 4.3.- Morfología de los extrudidos del polímero con $IF = 4.5$ obtenidos con un dado de acero de razón de longitud a diámetro de 20 a una temperatura de 200 °C.

Arriba polímero puro, abajo polímero+ FPPA.

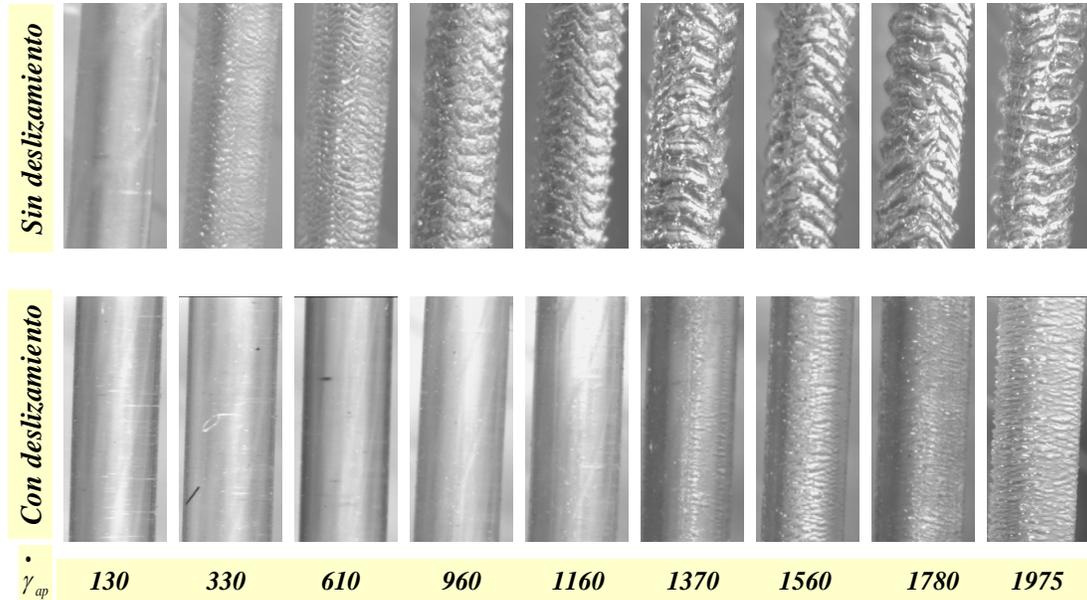


Figura 4.4.- Morfología de los extrudidos del polímero con $IF = 3.0$ obtenidos con un dado de acero de razón de longitud a diámetro de 20 a una temperatura de 200 °C.

Arriba polímero puro, abajo polímero+ FPPA.

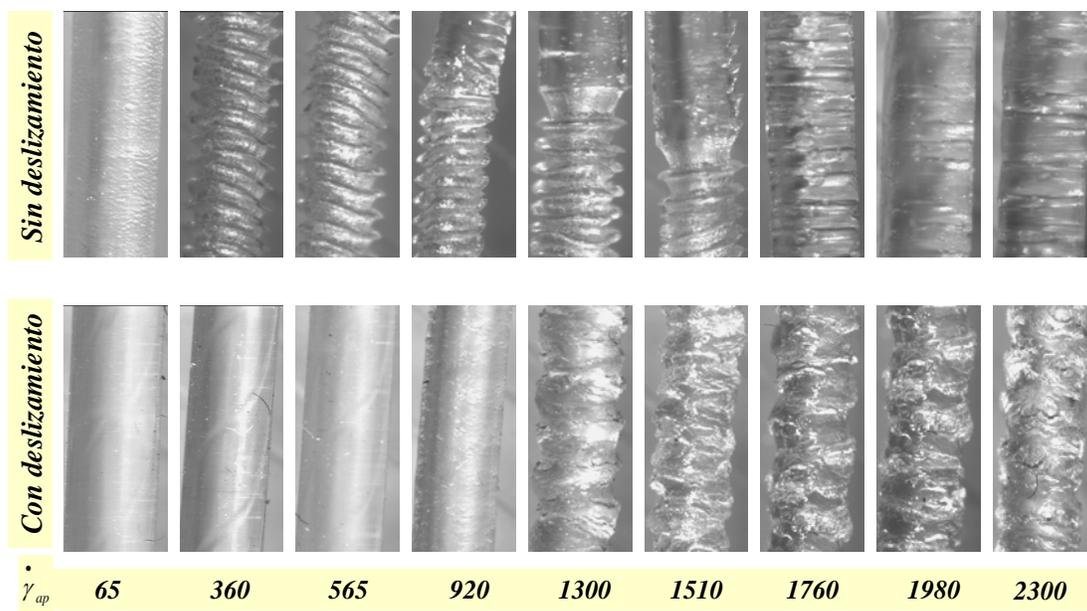


Figura 4.5.- Morfología de los extrudidos del polímero con $IF = 1.2$ obtenidos con un dado de acero de razón de longitud a diámetro de 20 a una temperatura de 200 °C.

Arriba polímero puro, abajo polímero +FPPA.

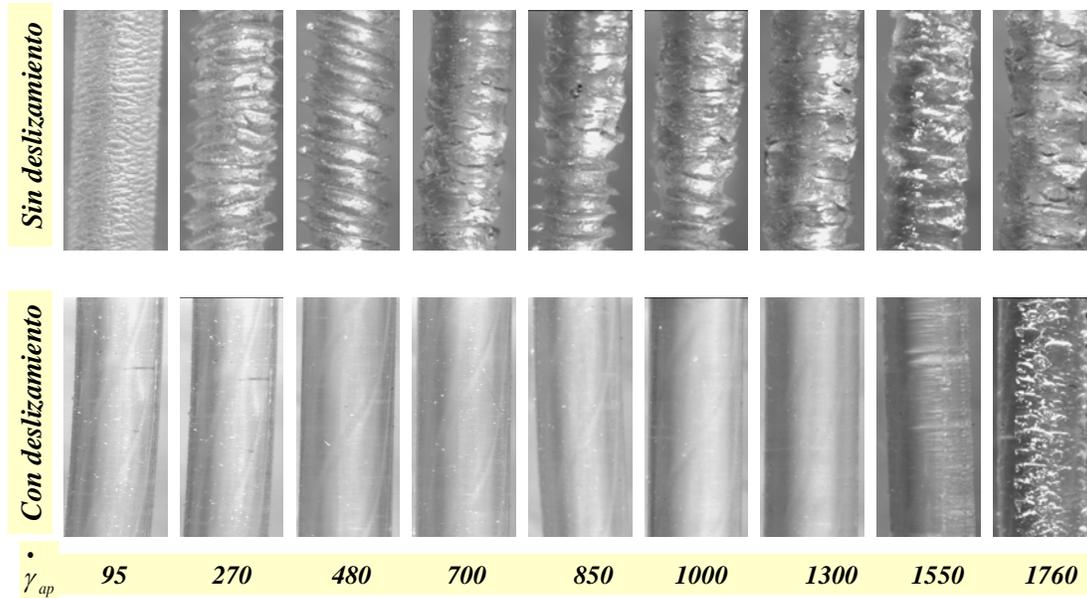


Figura 4.6.- Morfología de los extrudidos del polímero con $IF = 0.8$ obtenidos con un dado de acero de razón de longitud a diámetro de 20 a una temperatura de 200 °C.

Arriba polímero puro, abajo polímero+FPPA.

Un segundo aspecto que se observa en las curvas de flujo de las figuras 4.2a y 4.2c es que los polímeros puros con índice de fluidez de 0.8 y 1.2 g/10min., respectivamente, presentaron el régimen de adherencia y deslizamiento. El polímero con IF = 1.2 mostró el régimen de flujo con adherencia y deslizamiento en un intervalo desde 660 s^{-1} hasta 1700 s^{-1} , mientras que el de índice de fluidez de 0.8 g/10min. lo exhibió en el intervalo desde 730 s^{-1} hasta 1120 s^{-1} de rapidez de deformación aparente. Sin embargo, los polímeros con IF = 4.5 y 3.0 g/10min. no presentaron el régimen de adherencia y deslizamiento, esto posiblemente fue debido a que dichos polímeros no alcanzan un valor crítico del número de anudamientos físicos entre sus moléculas como para que ocurra dicho fenómeno [Lin, (1985)].

Wang (1999) ha sugerido que el régimen de adherencia y deslizamiento se presenta cuando se alcanza un valor crítico del esfuerzo de corte (τ_c). Para el polímero con IF = 0.8 g/10min. el esfuerzo de corte crítico fue de 0.496 MPa , mientras que para el polímero con IF = 1.2 g/10min. ocurrió a un valor de 0.479 MPa . El valor del esfuerzo crítico en general disminuye al aumentar el peso molecular, por lo que el hecho de que τ_c sea menor para el polímero con IF = 1.2 g/10min. se puede explicar en base a la diferencia entre la temperatura de la caracterización reológica y la de fusión de dichos polímeros, que son de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ y $108 \text{ }^\circ\text{C}$ por arriba de su punto de fusión para los polímeros con índice de fluidez de 0.8 y 1.2 g/10min., respectivamente.

Durante el régimen de flujo con adherencia y deslizamiento se observaron oscilaciones de presión en el sistema, las cuales son características de la extrusión bajo condiciones de rapidez de deformación controlada. Las oscilaciones de mayor amplitud que se presentaron fueron de 2.07 MPa . En la figura 4.7 se muestran las oscilaciones de presión y la morfología del extrudido típicas de este régimen de flujo. La parte con piel de tiburón en el extrudido corresponde a un aumento en la presión (adherencia), mientras que la parte lisa coincide con la disminución de la presión (deslizamiento).

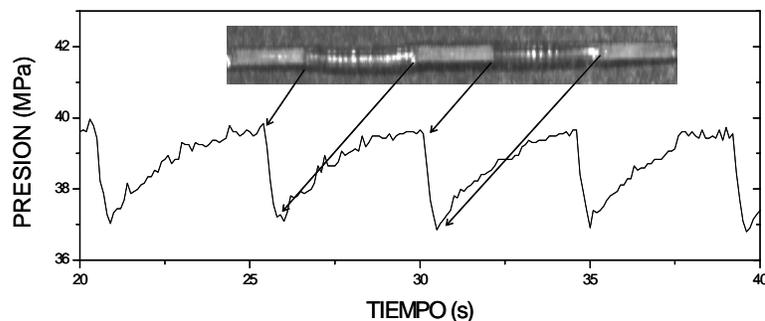


Figura 4.7- Oscilaciones de presión generadas durante la extrusión del polímero con $IF = 1.2$ en el régimen de flujo con adherencia y deslizamiento.

Para esfuerzos de corte mayores que el valor crítico las oscilaciones de presión desaparecieron y se inició el régimen de *fractura gruesa del fundido* para los polímeros con $IF = 1.2$ y 0.8 g/10min . (ver figuras 4.5 y 4.6). Aunque en este régimen de flujo no se detectaron oscilaciones en la presión de extrusión, recientemente Marín-Santibáñez *et al.* (2004) basándose en medidas ópticas sugirieron que este régimen de flujo es inestable. La verificación de dicha hipótesis está fuera del alcance de esta tesis.

Por otro lado, al comparar las curvas de flujo obtenidas con y sin fluoropolímero (figuras 4.2a-d) para un esfuerzo de corte dado, se observa un incremento en la rapidez de deformación aparente de los polímeros+FPPA, lo cual indica la presencia del fenómeno de deslizamiento inducido por el fluoropolímero [Pérez-González y de Vargas, (2002)].

De las figuras 4.2a y 4.2c también se puede observar que las curvas de flujo correspondientes a los polímeros con $IF = 0.8$ y 1.2 g/10min . no presentaron el régimen de adherencia y deslizamiento cuando se adicionó el FPPA. Además, la presencia de deslizamiento permitió la eliminación de la *piel de tiburón* en los extrudidos, los cuales mostraron una superficie completamente lisa hasta antes de la *fractura gruesa del fundido* (ver figuras 4.3-4.6) [Guadarrama-Medina *et al.*, (2005)]. Migler y colaboradores (2001) han atribuido la eliminación de la *piel de tiburón* en presencia de FPPA a la reducción de los esfuerzos extensionales en la superficie de los extrudidos a la salida del dado, debido al deslizamiento que se genera en la interfase polímero-FPPA.

Finalmente, a valores más grandes de la rapidez de deformación también se presentó la *fractura gruesa del fundido*, aún en presencia de deslizamiento (figuras 4.3-4.6). El inicio

de este defecto se observó a valores más altos de la rapidez de deformación al aumentar el índice de fluidez, como se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Inicio de la fractura gruesa

Índice de fluidez (g/10min.)	Valor de $\dot{\gamma}_{ap}$ (s ⁻¹)
0.8	1032.10
1.2	1148.28
3.0	1371.20
4.5	1513.04

4.3 Velocidad de deslizamiento

La velocidad de deslizamiento (v_{desl}) durante la extrusión de los diferentes polímeros en presencia de FPPA se calculó a partir de la comparación de las curvas de flujo de las figuras 4.2a-d de los polímeros puros y con FPPA, utilizando solamente los datos obtenidos en condiciones de flujo estable. Para esto se utilizó la ecuación (38) en donde $\dot{\gamma}_{desl}$ y $\dot{\gamma}_{libre}$ son la rapidez de deformación aparente obtenida con deslizamiento y sin deslizamiento, respectivamente.

En las figuras 4.8a-b se muestran las gráficas de la velocidad de deslizamiento y la razón $\frac{v_{desl}}{\langle v \rangle}$ como funciones del esfuerzo de corte para los diferentes polímeros. En la figura 4.8a se observa que la velocidad de deslizamiento es una función creciente del esfuerzo de corte. Además, se pueden ver dos regiones en las gráficas correspondientes a los polímeros con IF = 4.5, 3.0 y 1.2 g/10min., las cuales están identificadas por un cambio de pendiente. La existencia de esas dos regiones ha sido atribuida a una desviación de la relación de Navier como resultado de una disminución de la velocidad de deslizamiento en comparación con el adelgazamiento del polímero. Estas dos regiones no se observaron claramente en el caso del polímero con IF = 0.8 g/10min. debido al intervalo de esfuerzos estudiado.

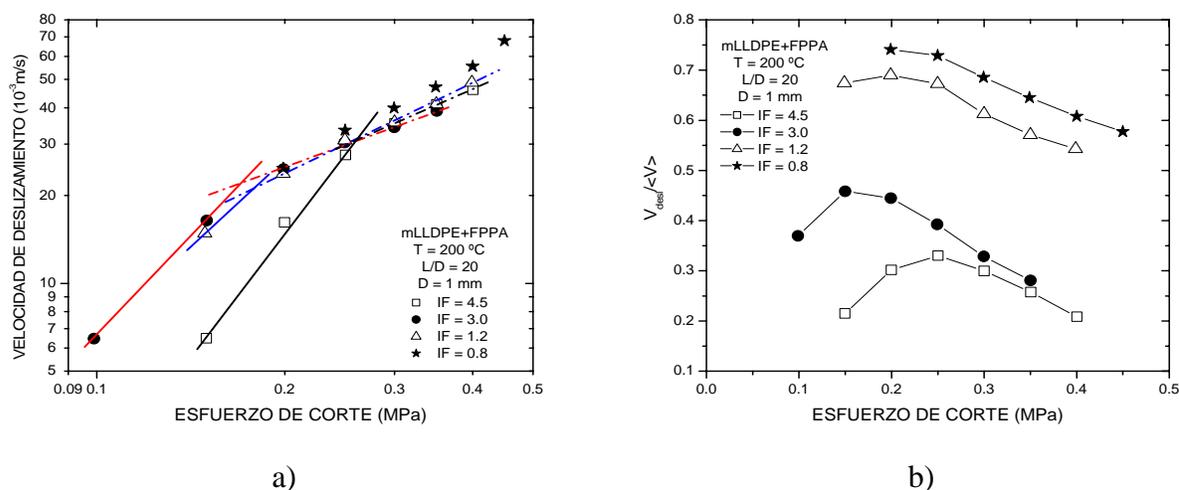


Figura 4.8.- Gráficas de a) Velocidad de deslizamiento como función del esfuerzo de corte de los diferentes polímeros con FPPA y b) razón de la velocidad de deslizamiento y la velocidad promedio como funciones del esfuerzo de corte.

El hecho de que el cambio de pendiente en las gráficas de la figura 4.8a pueda ser atribuido al efecto del adelgazamiento del polímero, se observa mejor cuando se comparan los valores de la velocidad de deslizamiento v_{desl} con respecto a la velocidad promedio del fluido $\langle v \rangle$ para un valor dado del esfuerzo de corte. Las gráficas correspondientes para los diferentes polímeros se muestran en la figura 4.8b, en donde se puede observar la coincidencia del esfuerzo al cual se alcanza el valor máximo en la razón $\frac{v_{desl}}{\langle v \rangle}$ con el correspondiente al cambio de pendiente en la velocidad de deslizamiento de la figura 4.8a. De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos por Pérez-González y de Vargas (2002); y por Pérez-Trejo *et al.* (2004), a esfuerzos de corte mayores al asociado al máximo la contribución del adelgazamiento a la velocidad promedio del fluido es predominante.

Otra característica importante que se puede ver en la figura 4.8b es que el cociente de $\frac{v_{desl}}{\langle v \rangle}$ se incrementa conforme aumenta el peso molecular de los polímeros, lo cual es consistente con el hecho de que la velocidad de deslizamiento es una función creciente del peso molecular [Hatzikiriakos y Dealy, (1992)].

4.4 Medidas de electrificación durante la extrusión continua

Se realizaron medidas de carga eléctrica como función del tiempo para los diferentes polímeros con y sin FPPA en condiciones de flujo estable e inestable. En la figura 4.9 se muestra el comportamiento típico de la evolución de la carga en condiciones de flujo estable. Se observa que la carga eléctrica acumulada en la copa Faraday varía de manera lineal con el tiempo, lo cual es consistente con el hecho de que en condiciones de flujo estable el gasto volumétrico es constante. La pendiente de la relación lineal de la carga eléctrica *versus* tiempo representa la rapidez de acumulación de carga. En lo sucesivo se calculó la carga por unidad de volumen de material a partir de la pendiente de dichas líneas rectas.

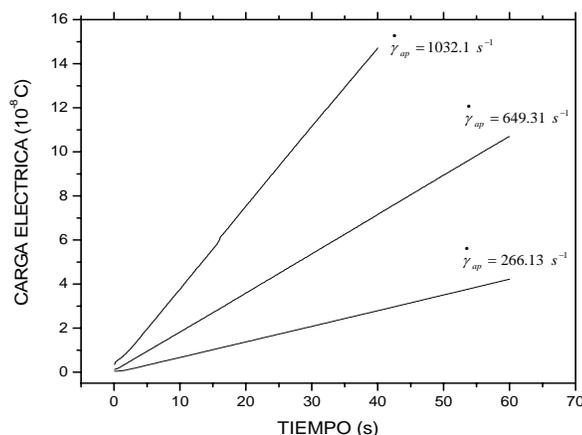


Figura 4.9.- Evolución de la carga eléctrica en condiciones de flujo estable para el polímero con Índice de fluidez de 1.2+FPPA para $\dot{\gamma}_{ap} = 266.13, 649.31$ y 1032.1 s^{-1} , respectivamente.

4.4.1 Identificación de dos mecanismos diferentes para la generación de la carga eléctrica en polímeros fundidos

En la figura 4.10a-b se muestra la carga eléctrica por unidad de volumen como función del esfuerzo de corte para los cuatro polímeros con y sin FPPA, los resultados se presentan por parejas de los polímeros en función de la similitud en su temperatura de fusión y su densidad en estado sólido.

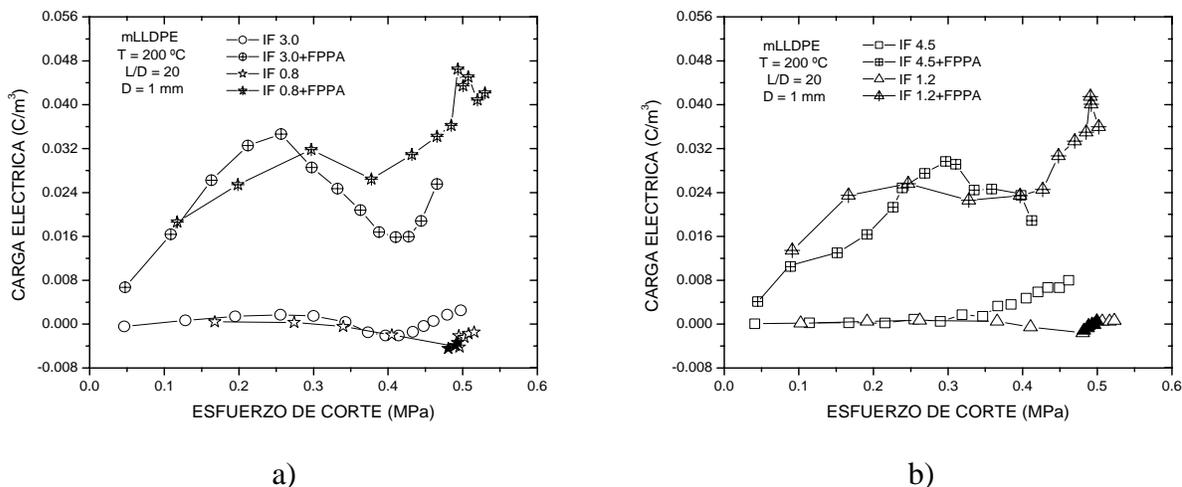


Figura 4.10.- Gráficas de la carga eléctrica por unidad de volumen como función del esfuerzo de corte de los cuatro polímeros con y sin FPPA. a) polímeros con IF = 3.0 y 0.8, b) polímeros con IF = 4.5 y 1.2.

Los símbolos rellenos que se observan en las figuras 4.10a-b representan condiciones de flujo inestable bajo las cuales se presentaron oscilaciones de presión en los polímeros con IF = 1.2 y 0.8 g/10min. En este caso la magnitud de la carga eléctrica mostró oscilaciones en fase y con la presión, lo cual está de acuerdo con lo reportado recientemente por Pérez-González (2005) para condiciones de flujo similares. Las oscilaciones típicas de carga y de presión registradas en este régimen de flujo para el polímero con IF = 1.2 g/10min. se muestran en la figura 4.11 para $\dot{\gamma}_{ap} = 902.5 \text{ s}^{-1}$.

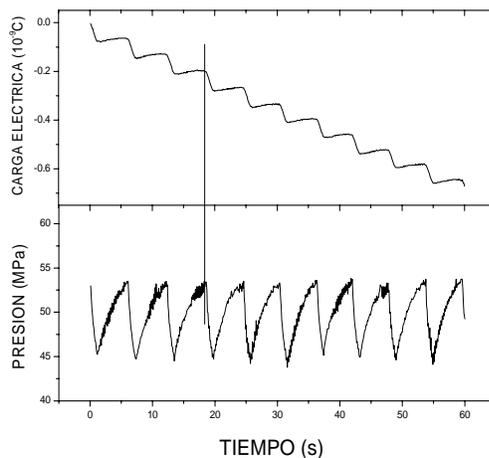


Figura 4.11.- Oscilaciones en la presión y en la carga eléctrica durante el régimen con adherencia y deslizamiento para el polímero con IF = 1.2 a una $\dot{\gamma}_{ap} = 902.5 \text{ s}^{-1}$.

Los resultados que se muestran en las figuras 4.10a-b son particularmente interesantes, ya que para todos los polímeros la magnitud de la carga eléctrica medida bajo condiciones de deslizamiento es casi un orden de magnitud más grande que la que se midió en ausencia de deslizamiento a esfuerzos de corte comparables. Más aún, con excepción de lo que se observa para el polímero con IF = 4.5 g/10min., hay un cambio en el signo de la carga eléctrica en los polímeros puros y con FPPA para los otros tres. De acuerdo con Pérez-González (2005), este hecho es indicativo de un cambio en la interfase entre el polímero y la pared del dado de extrusión. El mismo comportamiento se ha observado en dados de latón previamente limpios y sin FPPA, lo cual sugiere que actúan dos mecanismos de electrificación distintos bajo condiciones de flujo con y sin deslizamiento, respectivamente. También, la oscilación de la carga eléctrica (figura 4.11) sugiere que hay condiciones de flujo en las que la carga acumulada se reduce considerablemente, lo cual está de acuerdo con la existencia de diferentes mecanismos de electrificación durante la extrusión de polietilenos lineales.

Debido a la presencia de impurezas en los polímeros y de acuerdo con Taylor y colaboradores (1974), la generación de carga eléctrica como resultado de una *doble capa*, es, probablemente la responsable de la electrificación de los extrudidos en ausencia de deslizamiento. Sin embargo, el mecanismo de *la doble capa* no puede explicar el incremento de casi un orden de magnitud y el cambio de signo en la carga eléctrica que se detectó en presencia de deslizamiento (ver figuras 4.10a-b). El incremento en la carga eléctrica que se detectó en presencia de deslizamiento ha sido reportado por otros autores [Pérez-González, (2001); Pérez-Trejo *et al.*, (2004)], quienes sugieren que otro mecanismo de electrificación diferente al de la *doble capa eléctrica* es el que actúa en presencia de deslizamiento. La fricción dinámica que ocurre en la interfase polímero-pared del dado debido al deslizamiento puede ser la razón de dicho incremento (ver las figuras 4.10a-b). Esta fricción dinámica origina un cambio en los niveles de energía de Fermi (función de trabajo ϕ_i) del polímero y del metal (dado de extrusión) por el aumento de la temperatura en la interfase polímero-pared sólida [Duke y Fabish, (1976); Lowell y Rose-Innes, (1980); Sviridenok *et al.*, (1999)].

En el caso de la extrusión con deslizamiento no es posible separar la contribución de la carga eléctrica originada por *la doble capa* y aquella debida a la fricción dinámica. Pero, la

presencia de una gran densidad de carga eléctrica y el cambio en su signo pueden ser considerados como indicativos de la existencia de un mecanismo de *triboelectrificación* debido al deslizamiento en la pared del dado de extrusión. Aún y cuando varios autores [Pérez-González, (2005); Tonon *et al.*, (2005)] han sugerido la existencia de ambos mecanismos para la electrificación de polímeros fundidos, este es el primer trabajo que proporciona evidencia clara de su existencia para un polímero LLDPE dado y su relación con las condiciones de flujo, ya sea con o sin deslizamiento.

Otro resultado importante que se muestra en las figuras 4.10a-b es que la densidad de carga eléctrica tiene un máximo local para los experimentos con deslizamiento, lo cual no ocurre en los experimentos en ausencia de deslizamiento en el intervalo de esfuerzos estudiado. De hecho, las curvas de carga eléctrica *versus* esfuerzo de corte tienen un comportamiento complejo en presencia de deslizamiento, ya que exhiben una tendencia sigmoideal con los diferentes regímenes de flujo. Además, un máximo local y un mínimo aparecen en el caso de los polímeros con $IF = 3.0, 1.2$ y 0.8 g/10min. Más aún, la carga eléctrica se incrementa considerablemente cuando el esfuerzo de corte se aproxima al régimen de fractura gruesa del fundido.

La existencia de un valor máximo en la carga eléctrica en el LLDPE como función del esfuerzo de corte fue reportado por primera vez por Pérez-Trejo y colaboradores (2004) para diferentes temperaturas. Estos autores atribuyeron la existencia del máximo a un decremento en la contribución de la velocidad de deslizamiento v_{desl} con respecto a la velocidad promedio del fluido $\langle v \rangle$, debido a la coincidencia del valor del esfuerzo de corte en ambos máximos. Dicho comportamiento lo relacionaron con el adelgazamiento del fundido. Sin embargo, en esta tesis el esfuerzo de corte al cual se presentan los máximos en la razón $\frac{v_{desl}}{\langle v \rangle}$ para los diferentes polímeros (gráficas de la figura 4.8b) no coinciden con el valor del esfuerzo en donde se observa el máximo de la carga eléctrica (figuras 4.10a-b). Este hecho indica que tal vez se encuentren involucradas otras propiedades moleculares como el peso molecular, los anudamientos entre las moléculas de los polímeros y su movilidad en el proceso de electrificación de polímeros fundidos.

El efecto de las propiedades moleculares en la electrificación de los polímeros fundidos se puede observar en las figuras 4.12a-b, en las cuales se muestran las medidas de

carga eléctrica por unidad de volumen como función de la velocidad promedio del fundido para los diferentes polímeros+FPPA. En dichas figuras, se puede observar que para valores de velocidad promedio bajos, la magnitud de la carga eléctrica detectada en los polímeros con $IF = 1.2$ y 0.8 g/10min. es mayor con respecto a los polímeros de bajo peso molecular. También, se ve que el máximo se muestra a velocidades promedio más bajas y tiene una magnitud menor que la que presentan los polímeros con $IF = 4.5$ y 3.0 g/10min., respectivamente. Este resultado está de acuerdo con lo reportado por Dreval *et al.* (1984) en el sentido de que la magnitud de la carga eléctrica primero se incrementa con el peso molecular del polímero, pero el máximo (el que se presenta antes de la fractura gruesa del fundido) es mayor conforme la movilidad de las moléculas se incrementa o el peso molecular disminuye. En otras palabras, la movilidad de las cadenas del polímero es un parámetro importante en el proceso de electrificación.

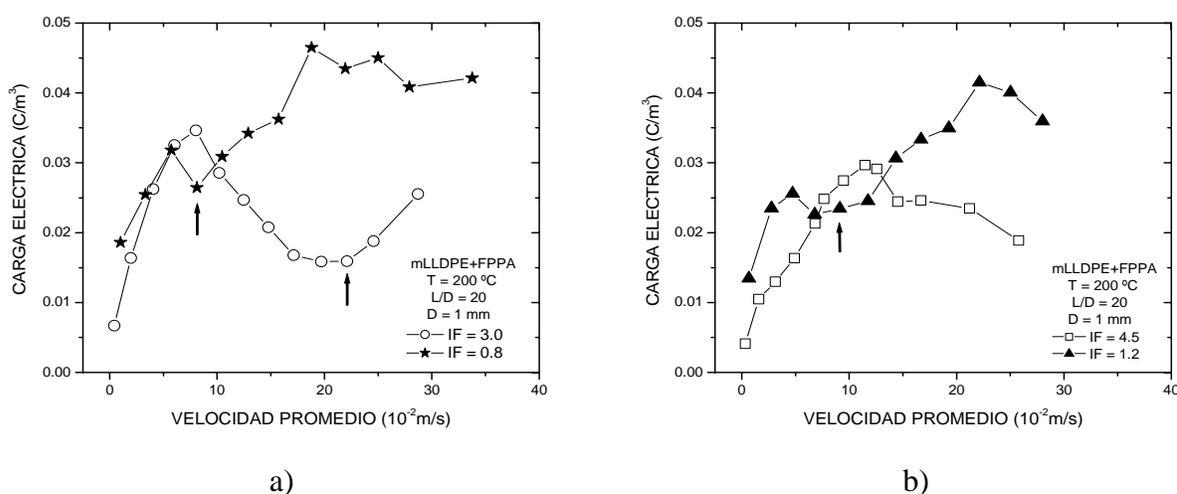


Figura 4.12.- Gráficas de la carga eléctrica como función de la velocidad promedio del fundido de los polímeros+FPPA con a) $IF = 3.0$ y 0.8 ; y b) $IF = 4.5$ y 1.2 . Las flechas indican el inicio de la fractura gruesa de los polímeros.

De acuerdo a lo reportado por Pérez-Trejo y colaboradores (2004) y los resultados que se muestran en las figuras 4.10a-b y en 4.12a-b, el máximo en la carga eléctrica como función del esfuerzo de corte o rapidez de deformación solamente se observa cuando se trabaja en condiciones de deslizamiento. En presencia de deslizamiento, se propone que no

sólo los puntos de contacto que se presentan entre el polímero y la pared del dado son importantes para el proceso de electrificación, como lo sugirieron Lowell (1976); y Ohara (1979), sino que también lo es el número de *contactos deslizantes*. Este último hecho, es consistente con lo reportado recientemente por Pérez-González (2005). Este autor ha sugerido que el número de cadenas adsorbidas en la superficie del dado o contactos no deslizantes provocan una disminución en la magnitud de la carga eléctrica. De acuerdo con lo reportado por Pérez-González, los cambios (forma sigmoïdal) que se observan en la carga eléctrica como función del esfuerzo de corte para los diferentes regímenes de flujo (figura 4.10a-b) tal vez están relacionados con los diferentes regímenes de flujo deslizante (figuras 4.8a-b).

Por otro lado, en 1998 Piau y colaboradores reportaron datos de la velocidad de deslizamiento para un polietileno lineal los cuales exhiben un valor máximo. Por su parte, Münstedt *et al.* (2000) realizaron medidas directas de velocidad de deslizamiento en un HDPE utilizando la técnica de velocimetría laser dopler y también encontraron un máximo en la velocidad de deslizamiento para los valores de esfuerzo de corte previos al inicio del régimen de flujo con adherencia y deslizamiento. Otros autores han sugerido que la velocidad de deslizamiento presenta una disminución debido a un incremento en los esfuerzos normales, de la misma manera que lo ocasiona un aumento en la presión [Tanner y Walters (1998)]. Sin embargo, esta sugerencia es aún un tema de investigación en curso. Los resultados que se presentan en las figuras 4.12a-b, para esfuerzos de corte mayores a los cuales se observó el máximo, podrían estar relacionados con una disminución que se haya presentado en la velocidad de deslizamiento con el incremento en la velocidad de extrusión por la influencia de los esfuerzos normales. Es decir, un incremento en los esfuerzos normales provocaría un decremento en el número de *contactos deslizantes* y con ésto una disminución en la carga eléctrica.

El método que se utilizó para calcular los valores de la velocidad de deslizamiento que se muestran en la figura 4.8a o el método que propuso Mooney [Mooney (1931)] no establecen de manera precisa que la velocidad de deslizamiento exhiba un máximo como función del esfuerzo de corte. Para estar convencidos de la existencia del máximo en la v_{desl} en este tipo de experimentos es necesario emplear medidas directas (uso de técnicas ópticas).

Para ejemplificar lo que pudo haber ocurrido con los *contactos deslizantes* debido al aumento de los esfuerzos normales, imaginemos lo siguiente; un objeto puesto sobre una mesa al cual se le aplica una fuerza paralela a la superficie de la mesa. En este caso, el objeto tendrá un cierto desplazamiento. Sin embargo, si además de la fuerza mencionada existen fuerzas normales entonces, el desplazamiento que tendría el objeto sobre la mesa sería de una distancia más corta con respecto al caso anterior. Algo similar a lo descrito en el ejemplo, posiblemente sucedió con las macromoléculas del polímero después de que se alcanzó el máximo en la carga eléctrica.

4.4.2 Influencia de la longitud del capilar en la electrificación de polímeros fundidos

En la figura 4.13 se muestran las medidas de carga eléctrica por unidad de volumen como función del esfuerzo de corte para el polímero con índice de fluidez de 4.5 g/10min. más FPPA. En esta figura se pueden observar los cambios que presentó la carga eléctrica generada en los extrudidos en condiciones de deslizamiento para los dados de acero con razón de longitud a diámetro de 15, 20 y 30.

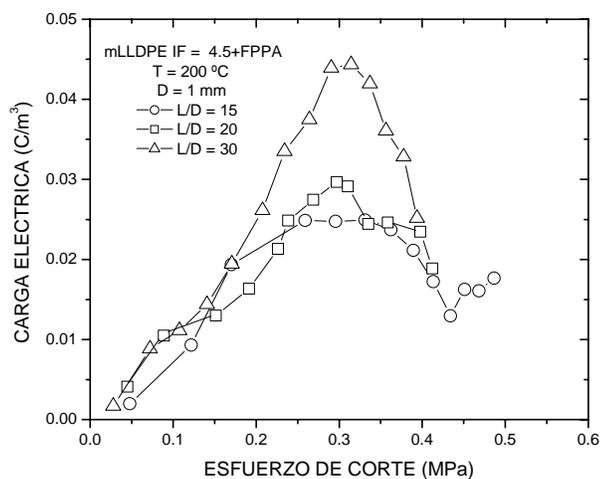


Figura 4.13- Carga eléctrica como función del esfuerzo de corte para el polímero con índice de fluidez de 4.5+FPPA para los dados de acero de diferentes longitudes.

Observese que en la figura 4.13 la densidad de carga eléctrica tiende a incrementarse conforme se aumenta la longitud del dado de extrusión. Además, la magnitud del máximo en la carga eléctrica muestra la misma tendencia. El máximo se presenta a un valor aproximado en el esfuerzo de corte de 0.3 MPa , que es un esfuerzo de corte crítico para los tres casos, ya que el par acero-polímero más FPPA fue el mismo y sólo la longitud del dado fue la que se varió.

El incremento en la magnitud de la carga que se observa en la figura 4.13 conforme aumenta la razón longitud a diámetro del dado es consistente con las predicciones de la teoría de la generación de la *doble capa eléctrica* [Taylor y colaboradores, (1974); Taylor y Secker, (1994)], como se describe en la parte de teoría de esta tesis, pero también es consistente con un mayor número de *contactos deslizantes* a lo largo del dado.

Como se discutió en las secciones previas de este capítulo, la existencia de un máximo y las diferencias en las magnitudes de carga eléctrica con y sin deslizamiento para condiciones de temperatura similares (puntos de fusión similares), no pueden ser explicadas en base a la teoría de la generación de la *doble capa eléctrica*. Además, los resultados que se muestran en la figura 4.13 son evidencias adicionales de dos mecanismos de electrificación en polímeros fundidos, que son la generación de una *doble capa eléctrica* y la *triboelectrificación*, los cuales actúan bajo condiciones de ausencia y presencia de deslizamiento, respectivamente.

Para finalizar con la discusión es importante hacer notar que este trabajo es pionero en la investigación del *fenómeno de electrificación de polímeros fundidos sometidos a extrusión continua* y contiene resultados originales que ayudan a tener un mejor entendimiento de los mecanismos de electrificación y de la transferencia de carga eléctrica en los polímeros fundidos. Sin embargo, todavía se requieren investigaciones adicionales que permitan aclarar los mecanismos de electrificación para diferentes polímeros fundidos y la influencia que tienen los parámetros moleculares y de procesamiento.

Capítulo 5

Conclusiones

De la investigación desarrollada se concluye que:

- i).- Con el uso de fluoropolímero como ayuda de proceso en la extrusión de polietilenos de lineales de baja densidad fundidos a través de dados de acero se induce un deslizamiento fuerte.
- ii).- Cuando se induce deslizamiento con los FPPA se elimina el régimen de flujo repentino en los polietilenos lineales de alto peso molecular, además se retrasa la aparición de las distorsiones superficiales.
- iii).- Se mostró que durante la extrusión de los polímeros en condiciones libres de deslizamiento y con deslizamiento fuerte (inducido) los extrudidos presentaron carga eléctrica.
- iv).- Las diferencias en la magnitud de la carga eléctrica muestran evidencia clara de que dos mecanismos diferentes de electrificación se presentan de acuerdo a las condiciones de flujo, a saber:
 - La generación de una *doble capa eléctrica* en condiciones libres de deslizamiento.
 - El mecanismo de *triboelectrificación*, el cual actúa en presencia de deslizamiento.
- v).- La carga eléctrica muestra un valor máximo como función del esfuerzo de corte y de la velocidad promedio del fluido sólo en condiciones de deslizamiento.

- vi).- La magnitud del valor máximo que exhibe la carga eléctrica es función del peso molecular y de la movilidad de las macromoléculas.

- vii).- La magnitud del máximo que presenta la carga eléctrica depende de la longitud del dado de extrusión y es independiente del esfuerzo de corte para un par acero-polímero más aditivo.

Bibliografía

- 1.- Alamo, R. G., y Mandelkern, L., "*Thermodynamic and structural properties of ethylene copolymers,*" *Macromolecules.*, **22**, 1273 (1989).
- 2.- Alamo, R. G., Viers, B. D., y Mandelkern, L., "*Phase structure of random ethylene copolymers: A study of counit content and molecular weight as independent variables,*" *Macromolecules*, **26**, 5740 (1993).
- 3.- Bagley, E. B., Cabott, I. M., y West, D. C., "*Discontinuity in the flow curve of polyethylene,*" *J. Appl. Phys.*, **29**, 109 (1958).
- 4.- Bird, R. B., Armstrong, R. C., y Hassager, O., "*Dynamics of polymeric liquids Vol. 1 Fluid Mechanics,*" John Wiley & Sons (1977).
- 5.- Bird, R. B., Stewart, W. E., y Lightfoot, E. N., "*Transport phenomena,*" John Wiley & Sons, Inc., (1960).
- 6.- Brochard, F., y de Gennes, P. G., "*Shear-Dependent slippage at a polymer/solid interface,*" *Langmuir.*, **8**, 3033 (1992).
- 7.- Carella, J. M., "*Comments on the paper: Comparision of the rheological properties of metallocene-catalyzed and conventional high-density polyethylenes,*" *Macromolecules*, **29**, 8280 (1996).
- 8.- Cogswell, F. N., "*Stretching flow instabilities at the exits of extrusion dies,*" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **2**, 37 (1977).
- 9.- Denn, M. M., "*Extrusion instabilities and wall slip,*" *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **33**, 265 (2001).
- 10.- Dreval, V. Y., Vinogradov, G. V., y Protasov, V. P., "*The rheology and static electrification of linear flexible chain polymers,*" *Proc. IX Intl. Congress on Rheology*, Vol. **3**, 185-191, editado por B. Mena, A. García-Rejón, y C. Rangel-Nafaile., México (1984).
- 11.- Duke, C. B., y Fabish, T. J., "*Charge-induced relaxation in polymers,*" *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **37**, núm. 16, 1075 (1976).

- 12.- El Kissi, N., Léger, L., Piau, J.-M., y Mezghani, A., “*Effect of surface properties on polymer melt slip and extrusion defects,*” J. Non-Newtonian Fluid. Mech., **52**, 249 (1994).
- 13.- El Kissi, N., y Piau, J.-M., “*Adhesion of linear low density polyethylene for flow regimes with sharkskin,*” J. Rheol., **38**, 1447 (1994).
- 14.- Elsdon, R., y Mitchell, F. R. G., “*Contact electrification of polymers,*” J. Phys. D: Appl. Phys., **9**, 1445 (1976).
- 15.- Ferry, J. D., Landel, R. F., y Williams, M. L., “*Extensions of the Rouse theory of viscoelastic properties to undiluted linear polymers,*” J. Appl. Phys., **26**, núm. 4, 359 (1954).
- 16.- Fox, T. G., y Loshaek, S., “*Isothermal viscosity-molecular weight dependence for long polymer chains,*” J. Appl. Phys., **26**, núm. 9., 1080 (1955).
- 17.- García-Franco, C. A., Harrington, B. A., y Lohse, D. J., “*Effect of short-chain branching on the rheology of polyolefins,*” Macromolecules, **39**, 2710 (2006).
- 18.- Gavis, J., Y Koszman, I., “*Development of charge in flow conductivity liquids flowing past surfaces: A theory of the phenomenon in tubes,*” J. Colloid Sci., **16**, 375 (1961).
- 19.- Ghanta, V. G., Riise, B. L., y Denn, M. M., “*Disappearance of extrusion instabilities in brass capillary dies,*” J. Rheol., **43**, 435 (1999).
- 20.- Guadarrama-Medina, T. J., Pérez-González, J., y de Vargas, L., “*Enhanced melt strength and stretching of linear low-density polyethylene extruded under strong slip conditions,*” Rheol. Acta., **44**, 278 (2005).
- 21.- Guerret-Piécourt, C., Bec, S., y Treheux, D., “*Electrical charges and tribology of insulating materials,*” Editado por C. R. Acad. Sci. Paris, t-2, Serie **IV**, 761 (2001).
- 22.- Hatzikiriakos, S. G., y Dealy, J. M., “*Wall slip of molten high density polyethylene. II. Capillary rheometer studies,*” J. Rheol., **36**, 703 (1992).
- 23.- Hill, D. A., Hasegawa, T., y Denn, M. M., “*On the apparent relation between adhesive failure and melt fracture,*” J. Rheol., **34**, 891 (1990).
- 24.- Horn, R. G., y Smith, D. T., “*Contact electrification and adhesion between dissimilar materials,*” Science., **256**, 362 (1992).
- 25.- Joshi, Y. N., Lele, A. K., y Mashelkar, R. A., “*Slipping fluids: a unified transient network model,*” J. Non-Newtonian Fluid Mech., **89**, 303 (2000).
- 26.- Kalika, D. S., y Denn, M. M., “*Wall slip and extrudate distortion in linear low-density polyethylene,*” J. Rheol., **31**, 815 (1987).

-
- 27.- Kennedy, M. A., Peacock, A. J., Failla, M. D., Lucas, J. C., y Mandelkern, L., "*Tensile properties of crystalline polymers: Random copolymers of ethylene*," *Macromolecules.*, **28**, 1407 (1995).
- 28.- Kharchenko, S. B., McGuiggan, P. M., y Migler, K. B., "*Flow induced coating of fluoropolymer additives: Development of frustrated total internal reflection imaging*," *J. Rheol.*, **47**, 1523 (2003).
- 29.- Kokko, Esa., "*Metallocene-catalyzed ethane polymerization: Long-chain branched polyethylene*," Tesis de doctorado., University of Technology. Helsinki, Finlandia., (2002).
- 30.- Kornfeld, M. I., "*Frictional electrification*," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **9**, 1183 (1976).
- 31.- Ku, C. C., y Liepins, R., "*Electrical properties of polymers*," Hanser Publishers, (1987).
- 32.- Larson, R. G., "*Instabilities in viscoelastic flows*," *Rheol. Acta.*, **31**, 213 (1992).
- 33.- Lin, Y. H., "*Explanation for slip-stick melt fracture in terms of molecular dynamics in polymer melts*," *J. Rheol.*, **29**, 605 (1985).
- 34.- Lowell, J., "*The electrification of polymers by metals*," *J. Phys. D: Phys.*, **9**, 1571 (1976).
- 35.- Lowell, J., y Rose-Innes, A. C., "*Contact electrification*," *Adv. Phys.*, Vol. **29**, No. 6, 947 (1980).
- 36.- Marín-Santibañez, B. M., Rodríguez-González, F., Pérez-González, J., Vega Acosta M, L. A., y Moreno García, E., "*Qualitative analysis of the capillary flow stability of spurting materials by using transmitted light intensity measurements*," *Rev. Mex. Fís.*, **50**, 562 (2004).
- 37.- Mhetar, V., y Archer, L. A., "*Slip in entangled polymer melts*," *Macromolecules.*, **31**, 8607 (1998).
- 38.- Migler, K. B., Hervet, H., y Leger, L., "*Slip transition of a polymer melt under shear stress*," *Phys. Rev. Lett.*, **70**, núm. 3, 287 (1993).
- 39.- Migler, K. B., Lavallée, C. Dillon, M. P., Woods, S. S., y Gettinger, C. L., "*Visualizing the elimination of sharkskin through fluoropolymer additives: Coating and polymer-polymer slippage*," *J. Rheol.*, **45**, 565 (2001).
- 40.- Mooney, M., "*Explicit formulas for slip and fluidity*," *J. Rheol.*, **2**, 210 (1931).

- 41.- Münstedt, H., Schmitd, M., y Wassner, E., “*Stick and slip phenomena during extrusion of polyethylene melts as investigated by laser-Doppler velocimetry,*” J. Rheol., **44**, 413 (2000).
- 42.- Murtomma, M., Kankaanpää, S., Nurmio, J., Leino, M., Mäkelä, J., Järvelä, P., Laine, F., y Lehto, V-P., “*Optimizing the process parameters of injection molding to minimize the static charge of polypropylene test rod,*” Inst. Phys. Conf. Series, **178**, 83 (2004).
- 43.- Nielsen, L. E., “*Mechanical properties of polymers and composites,*” vol. II., Marcel Dekker, Inc. E. U., (1974).
- 44.- Ohara, K., “*Contribution of molecular motion of polymers to frictional electrification,*” Inst. Phys. Conf. Ser., **48**, 257 (1979).
- 45.- Prasad, A., “*Polyethylene, metallocene linear low-density,*” Polymer data Handbook. Editado por James E. Mark. Oxford Univ. Press., E. U, 529 (1999).
- 46.- Pérez-González, J., “*Exploration of the slip phenomenon in the capillary flow of linear low-density polyethylene via electrical measurements,*” J. Rheol. **45**, 845 (2001).
- 47.- Pérez-González, J., “*Study of the stick-slip phenomenon of linear low-density polyethylene in a brass die by using electrical measurements,*” J. Rheol., **49**, 1 (2005).
- 48.- Pérez-González, J., y Denn, M. M., “*Flow enhancement in the continuous extrusion of linear low-density polyethylene,*” Ind. Eng. Chem. Res., **40**, 4309 (2001).
- 49.- Pérez-González, J., y de Vargas, L., “*Quantification of the slip phenomenon and the effect of shear thinning in the capillary flow of linear polyethylenes,*” Polym. Eng. Sci., **42**, No 6, 1231-1237 (2002).
- 50.- Pérez-González, J., Pérez-Trejo, L., de Vargas, L., y Manero Octavio., “*Inlet instabilities the capillary flow of polyethylene melts,*” Rheol. Acta., **36**, 1 (1997).
- 51.- Pérez-Trejo, L., Pérez-González, J., de Vargas, L., y Moreno, E., “*Triboelectrification of molten linear low-density polyethylene under continuous extrusion,*” Wear., **257**, 329 (2004).
- 52.- Person, T. J., y Denn, M. M., “*The effect of die materials and pressure-dependent slip on the extrusion of linear low-density polyethylene,*” J. Rheol., **41**, 249 (1997).
- 53.- Piau, J.-M., Kissi, N. y Mezghani, A., “*Slip flow of polybutadiene through fluorinated dies,*” J. Non-Newtonian Fluid Mech., **59**, 11 (1995).
- 54.- Piau, J.-M., El Kissi, N., y Tremblay, B., “*Influence of upstream instabilities and wall slip on melt fracture and sharkskin phenomena during silicones extrusion through orifice dies,*” J. Non-Newtonian Fluid Mech., **34**, 145 (1990).

-
- 55.- Ramamurthy, A. V., "Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction," *J. Rheol.*, **30**, 337 (1986).
- 56.- Reitz, J. R., y Milford, F. J., "Fundamentos de la teoría electromagnética," Unión Tipográfica editorial Hispano Americana, (1969).
- 57.- Riande, E., Díaz-Calleja, R., Prolongo, M. G., Masegosa, R. M, y Salom, C., "Polymer viscoelasticity stress and strain in practice," Marcel Dekker, Inc. (2000).
- 58.- Rubin, I. I., "Materiales plásticos, propiedades y aplicaciones," Limusa, (2002).
- 59.- Russel, W. B., Saville, D., A., y Schowalter, W., R., "Colloidal Dispersions," Cambridge University Press., (1989).
- 60.- Schramm, G., "A practical approach to rheology and rheometry," Gebrueder Haake GmbH, Republica Federal de Alemania, (1994).
- 61.- Stewart, C. W., "Wall slip in the extrusion of linear polyolefins," *J. Rheol.*, **37**, 449 (1993).
- 62.- Sviridenok, A. I., Klimovich, A. F., y Kestelman, V. N., "Electrophysical phenomena in the tribology of polymers," Gordon and Breach Science Publishers, New York (1999).
- 63.- Taylor, D. M., y Lewis, T. J., "Electrical conduction in molten polyethylene," IV International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids., Editado por T. J., Gallagher., Dublin (1972).
- 64.- Taylor, D. M., y Lewis, T. J., "Electrical conduction in polyethylene terephthalate and polyethylene films," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 1346 (1971).
- 65.- Taylor, D. M., "Outlet effects in the measurement of streaming currents," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **7**, 394 (1974).
- 66.- Taylor, D. M., Lewis, T. J., y Williams, T. P. T., "The electrokinetic charging of polymers during capillary extrusion," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **7**, 1756 (1974).
- 67.- Taylor, D. M., y Secker, P. E., "Industrial electrostatics: Fundamentals and measurements," John Wiley & Sons Inc. (1994).
- 68.- Tonon, S., Lavernhe-Gerbier, A., Flores, F., Allal, A., y Guerret-Piécourt, C., "Electrical charging during the sharkskin instability of a metallocene melt," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **126**, 63 (2005).
- 69.- Tanner, R. I., y Walters, K., "Rheology: An Historical Perspective," Rheology Series, **7**, Elsevier (1998).

- 70.- Touchard, G., "*Flow electrification of liquids,*" J. Electrostatics, **51-52**, 440 (2001).
- 71.- Vega, J. F., Muñoz-Escalona, A., Santamaría, A., Muñoz, M. E., y Lafuente, P., "*Comparison of the rheological properties of metallocene-catalyzed and conventional high-density polyethylenes,*" Macromolecules., **29**, 960 (1996).
- 72.- Vinogradov, G. V., Malkin, A. Y., "*Rheology of polymers. Viscoelasticity and flow of polymers,*" Mir Publishers, Moscow (1980).
- 73.- Vinogradov, G. V., Malkin, A. Y., Yanovskii, G., Borisenkova, E. K., Yarlykov, B. V., y Berezhnaya, G. V., "*Viscoelastic properties and flow of narrow distribution polybutadienes and polyisoprenes,*" J. Polym. Sci., parte A-2, **10**, 1061 (1972).
- 74.- Wang, S.-Q., "*Molecular transitions and dynamics at polymer/wall interfaces: Origins of flow instabilities and wall slip,*" Adv. Polym. Sci., **138**, 227 (1999).

Apéndice

A continuación se exhibe el trabajo derivado de esta investigación presentado en el 77th Annual Meeting the Society of Rheology.

Influence of molecular weight on the electrification of extruded linear polyethylene melts. Francisco Rodríguez-González^{†, ‡}, José Pérez-González[‡], Lourdes de Vargas[‡] y Edgard Moreno-García[‡]. [†]Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. [‡]Laboratorio de Reología, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional. México D.F.07738, México.

$\underline{\underline{\pi}}$	Tensor de esfuerzo
π_{ij}	Componente del tensor de esfuerzo
p	Presión hidrostática
$\underline{\underline{I}}$	Tensor unitario
$\underline{\underline{\tau}}$	Tensor de esfuerzo viscoelástico
τ_{ii}	Esfuerzo normal
τ_{xy}	Esfuerzo de corte
τ_c	Esfuerzo de corte crítico
N_1	Primera diferencia de esfuerzos normales
N_2	Segunda diferencia de esfuerzos normales
\vec{v}	Vector velocidad
v_{dest}	Velocidad de deslizamiento
$\langle v \rangle$	Velocidad promedio del fluido
$\frac{v_{dest}}{\langle v \rangle}$	Razón de la velocidad de deslizamiento y la velocidad promedio
γ	Deformación de corte
$\dot{\gamma}$	Rapidez de deformación o de corte
$\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$	Tensor rapidez de deformación
$\dot{\gamma}_R$	Rapidez de deformación en la pared
$\dot{\gamma}_{ap}$	Rapidez de deformación aparente
$\dot{\gamma}_{dest}$	Rapidez de deformación obtenida con deslizamiento
$\dot{\gamma}_\infty$	Rapidez de deformación obtenida en el limite en que $D \rightarrow \infty$
$\dot{\gamma}_{libre}$	Rapidez de deformación libre de deslizamiento
η	Viscosidad de corte

η^*	Viscosidad compleja
η_0	Viscosidad a cero corte o en el limite $\dot{\gamma} \rightarrow 0$
η'	Viscosidad dinámica
η''	Viscosidad elástica
M_w	Peso molecular promedio en peso
M_c	Peso molecular promedio crítico
κ	Constante de viscosidad
β	Constante que depende de la estructura molecular del polímero
μ	Viscosidad del fluido newtoniano
D_R	Diámetro del contenedor donde se almacena el fluido
D_I	Diámetro interno del capilar
L'	Longitud del capilar
L	Longitud de la región viscométrica
$\frac{L}{D}$	Razón longitud a diámetro del capilar
p_{atm}	Presión atmosférica
p_1	Presión medida a la salida del capilar
p_2	Presión medida a la entrada del capilar
Δp	Diferencia de presión medida en los extremos del capilar
z	Componente axial en coordenadas cilíndricas
ρ	Densidad del fluido
t	Tiempo
\vec{g}	Vector de aceleración por la gravedad
U	Energía interna por unidad de masa del fluido
\vec{q}	Vector de flujo de calor
v_z	Componente axial del vector de velocidad
τ_{rz}	Esfuerzo de corte en coordenadas cilíndricas

τ_R	Esfuerzo de corte en la pared
τ_d	Esfuerzo de cedencia
R	Radio del capilar
r	Componente radial en coordenadas cilíndricas
A	Área de la sección transversal del capilar
n	Índice del modelo de ley de potencia
m	Índice de consistencia
Q	Gasto volumétrico
Q_{exp}	Gasto volumétrico experimental
Q_{teor}	Gasto volumétrico teórico
Q_{desl}	Gasto volumétrico obtenido con deslizamiento
α	Amplitud de la oscilación
ω	Frecuencia de oscilación
G''	Módulo de pérdida o viscoso
G'	Módulo de almacenamiento o elástico
G^*	Módulo complejo
\vec{F}	Fuerza producida por cargas eléctricas
q_e	Carga eléctrica testigo unitaria
q_v	Carga volumétrica
\vec{E}	Vector de campo eléctrico
ε	Constante dieléctrica del material
ε_o	Constante dieléctrica del vacío
ρ_o	Resistividad volumétrica
σ_o	Conductividad del material
R^*	Resistencia eléctrica
μ^*	Movilidad de las cargas eléctricas libres de un material
V_o	Voltaje aplicado inicialmente a un capacitor
V	Voltaje aplicado a un capacitor

C	Capacitancia de un capacitor
τ^*	Tiempo de relajación dieléctrica
E_o	Nivel de energía cero de un material
E_F	Nivel de energía de Fermi
ϕ_i	Función de trabajo de un material
$\Delta\phi_i$	Diferencia de las funciones de trabajo de dos materiales
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura absoluta
n_e	Número de iones en un líquido
e	Carga eléctrica de un electrón
δ	Espesor de la doble capa eléctrica
D_*	Coefficiente de difusión
Q_e	Carga eléctrica por los iones adsorbidos
I_s	Corriente generada por el flujo o corriente de de chorro
I_∞	Corriente de chorro generada en tubos de radio ($R \rightarrow \infty$)
ξ	Potencial zeta
DPM	Distribución de peso molecular
IF	Índice de fluidez
$FPPA$	Fluoropolímero