



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

NOMBRE DE LA TESIS:

*Modelado de la estabilidad en micelas gigantes
utilizando el modelo BMP.*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA
QUÍMICA-POLÍMEROS**

P R E S E N T A:

BLANCA ESTELA GARCÍA ROJAS

TUTOR:

Dr. OCTAVIO MANERO BRITO

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice

Resumen

Antecedentes

Fluidos complejos

Micelas gigantes

Reología de los sistemas micelares

Acoplamiento entre el flujo y la concentración

Modelos que acoplan el flujo y la concentración

Modelo

Descripción termodinámica

Modelo

Primera aproximación

Ecuación de conservación de masas

Doble divergencia del esfuerzo

Ecuación de movimiento

Casos especiales del modelo

Factor de estructura

La ecuación de dispersión

Resultados Numéricos y Analíticos

Ecuación Constitutiva para el CTAT

Análisis de estabilidad para las curvas del sistema CTAT

Resultados numéricos para el modelo desacoplado y el modelo acoplado

Relación de dispersión

Límites analíticos

Polinomio a altas frecuencias

Polinomio a bajas frecuencias

Caso general del valor del factor de acoplamiento C

Conclusiones

Apéndice

Bibliografía

Agradecimientos

A mis hermanas Rosa Lulú y Mari a mis sobrinos Irving, Vianey, Nayeli y Estefi que son tan importantes en mi vida.

A mis amigos Eduardo, Rene, Yenin, Alicia, Lourdes Rodríguez, Alí, Martha Roa, Tenorio, Mariano, Enrique Martínez y Omar.

Al Dr. Enrique Chávez a quien siempre he admirado y le guardo un gran respeto y cariño. Gracias por tus aportaciones Enrique.

Al Dr. Eduardo Vivaldo, Dr. Roberto Olayo y el Dr. Luís Vicente Hinostroza, por las aportaciones a esta tesis.

Todos ellos, en su momento, me han brindado su compañía y cariño he hicieron posible este sueño que ha conestado tanto esfuerzo.

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo recibido para la realización de este trabajo a través del Proyecto 47192 de y de la beca escolar con número 159490.

Resumen

Los Fluidos complejos tales como las soluciones poliméricas o las soluciones de micelas gigantes etc., muestran transiciones de fase debido a flujo y diferentes inestabilidades. El entendimiento de estos fenómenos en los fluidos complejos es vital para poder controlar su morfología y determinar si son estables durante su procesamiento.

Las transiciones de fase debido a flujo han sido estudiadas en los modelos desarrollados por Helfand and Fredrickson (1989), Onuki y Kawasaki (1979), Doi y Onuki (1992) y Milner (1991), los cuales están basados en el modelo de dos fluidos propuesto por Brochard y De Gennes (1977). En estos modelos, el aumento de las fluctuaciones de concentración debido al flujo se explica a través del acoplamiento entre el esfuerzo y las fluctuaciones de concentración. Por ejemplo, el flujo cortante suprime fluctuaciones con tiempos característicos menores al inverso de la rapidez de corte. Generalmente, en un líquido simple cerca de la transición de fase líquido-gas, estos modos lentos tienden a tener la longitud de onda característica más larga del comportamiento crítico y, entonces, la supresión de estas fluctuaciones cambia el punto crítico a temperaturas más bajas. Por el contrario, en soluciones poliméricas, el esfuerzo aumenta las fluctuaciones críticas y por lo tanto desplazan, a hacia valores más altos, la temperatura del punto crítico.

Los fluidos complejos además se caracterizan por la relación sigmoideal entre el esfuerzo cortante y la rapidez de corte. Este tipo de curva exhibe, en cierta región de rapidez de corte, dos o más valores de esfuerzo cortante. Como consecuencia, tenemos que el flujo no es homogéneo en esta región y para estabilizarse se separa en bandas o fases de diferente apariencia entre sí, cada fase es sometida a una rapidez de corte diferente y el flujo es conocido como bandeado. La cinética de formación del flujo no homogéneo en el intervalo multivaluado del esfuerzo tiene características distintivas. Se sabe que el tiempo característico del esfuerzo en la región multivaluada es mucho mayor que el tiempo de reptación. De acuerdo con Porte, Berret y Harden (1997) tal cinética es caracterizada por un proceso de nucleación,

usualmente asociado con una transición de primer orden. En algunos sistemas, el proceso de nucleación lleva a una inestabilidad tipo espinodal.

Por otra parte, existen modelos derivados del criterio de inestabilidad completamente mecánica. Esta se presenta cuando la pendiente de la curva de esfuerzo contra rapidez de corte es negativa y en la cual el sistema se separa en bandas con diferente rapidez de corte y baja viscosidad. No obstante, existe la posibilidad de que la solución presente nucleación a menores velocidades de corte por ejemplo, cuando la pendiente de la curva de esfuerzo contra rapidez de corte es positiva y por lo tanto el criterio de inestabilidad mecánica no sería aplicable en esta zona.

Ante la controversia de si el flujo bandeado es una consecuencia de una inestabilidad puramente mecánica o es provocada sólo por una transición de fase de primer orden tipo espinodal, Schmitt y Lequeux (1995) proponen un modelo que permite un esquema de clasificación para dichas inestabilidades. El modelo está basado en el acoplamiento entre el flujo y la concentración, el cual es una combinación de parámetros que describen la tendencia de las moléculas de los fluidos complejos a migrar hacia regiones de alta o baja rapidez de corte y la variación de la viscosidad con la concentración. De esta manera Schmitt y Lequeux (1995) logran reconciliar el criterio para determinar si la inestabilidad es mecánica y termodinámica.

Sin embargo, el modelo de Schmitt y Lequeux se desarrolló considerando que el esfuerzo responde de manera instantánea a la rapidez de deformación, por lo que para generalizar el criterio habría que incorporar la relajación del esfuerzo.

El modelo **BMP** (*Bautista-Manero-Puig*) permite obtener esta aproximación, ya que éste consiste en una ecuación constitutiva tipo Maxwell convectiva acoplada a una ecuación cinética para el parámetro de estructura, el cual, toma en cuenta la reestructuración a la que están sometidas estas micelas gigantes cuando están bajo la acción de un flujo. El parámetro de estructura está dado en términos de la relación entre la fluidez y la fluidez a cero rapidez de deformación. Con este modelo es posible predecir, no sólo la relación sigmoideal de la ecuación constitutiva del esfuerzo y la rapidez de deformación, sino también las inestabilidades que surgen del acoplamiento entre el flujo y la concentración.

Capítulo 1

Antecedentes

Fluidos complejos

Ejemplos de fluidos complejos son las soluciones poliméricas, las emulsiones, las soluciones de fluidos electrorreológicos o tensoactivos viscoelásticos. Estos fluidos comúnmente muestran inestabilidades o modificaciones en su estado termodinámico cuando están sometidos (Lai y Fuller, (1994), Schmitt y Lequeux (1995), Fielding y Olmsted (2003), Fischer, Wheeler y Fuller (2002)). Por ejemplo, el flujo causa la precipitación de las partículas de gel en soluciones poliméricas, transiciones de fase o el aumento en las fluctuaciones de concentración que dan lugar a las inestabilidades que se presentan en estos fluidos.

Tanto los efectos de inestabilidad como las modificaciones en el estado termodinámico que causa el flujo a los fluidos complejos están relacionados con el cambio en la estructura de estos fluidos (Castillo, Criado-Sancho y Jou (2000), Jou, Criado y Casas (2002), Fielding y Olmsted (2006), Wu., Zinchenko y Davis (2002)). Por ejemplo, en el caso de una emulsión, que está formada por una fase continua y una fase dispersa, la fase dispersa está inmersa en forma de gotas en la fase continua; estas gotas bajo la acción de un flujo pueden deformarse de forma continua hasta llegar a un punto en el que se rompen. Cuando la acción del flujo cesa, ocurre el proceso inverso ya que las gotas tienden a asociarse para formar gotas de mayor tamaño (ver figura 1.1).

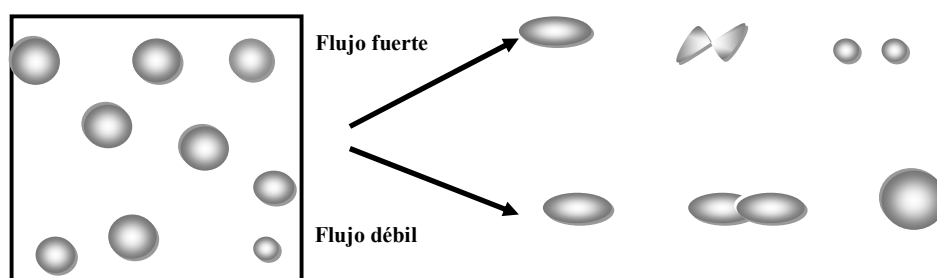


Figura 1.1. Emulsión bajo la acción de un flujo

Por otra parte, las micelas gigantes se forman a partir de moléculas tensoactivas, las cuales, son capaces de asociarse, ya sea por sí mismas o con la adición de alguna sal, para

formar estructuras largas en forma de cilindros, llamadas también gusanos, e incluso pueden llegar a formar estructuras más complejas como son cilindros entrelazados muy parecidos a los polímeros (ver figura 1.2).

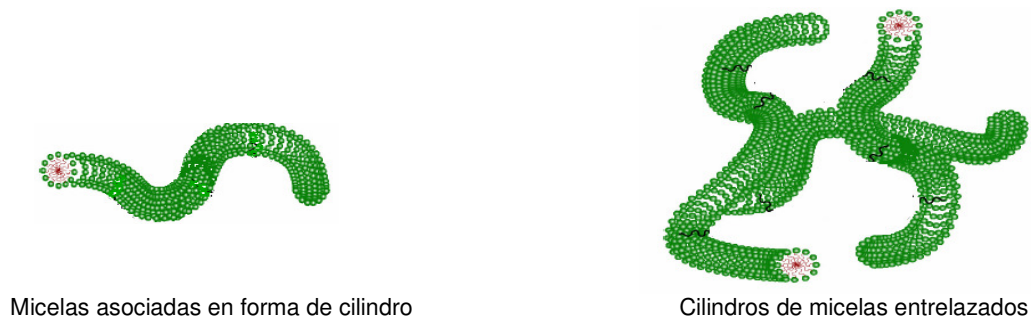


Figura 1.2. Estructuras en soluciones de micelas poliméricas

Estas micelas poliméricas presentan propiedades viscoelásticas semejantes a las presentadas por los polímeros pero su comportamiento reológico suele ser más complejo debido a que su estructura continuamente se está reorganizando, ya que un esfuerzo externo puede inducir que estas micelas gigantes se extiendan, se entrelacen, se desenreden, aumenten o disminuyan su tamaño (ver figura 1.3).

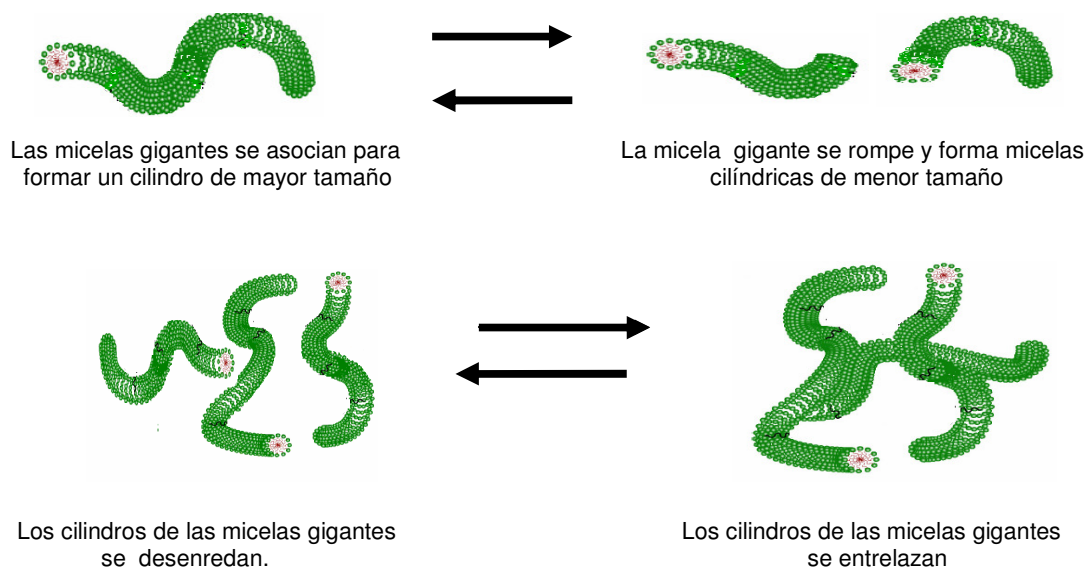


Figura 1.3. Estructuras en soluciones de micelas gigantes.

En el caso de los polímeros asociativos, éstos se comportan como redes transitorias, en la

cual la reformación de estructura es favorecida por el movimiento browniano y el rompimiento de las uniones de las moléculas es gobernado por las fuerzas del flujo.

Micelas gigantes

Como ya se mencionó las micelas gigantes se forman a partir de moléculas tensoactivas las cuales constan de dos partes, una formada por un grupo polar que, en un ambiente acuoso, es la parte hidrofílica de la molécula y es conocida como la cabeza del tensoactivo. La otra parte de la molécula esta formada generalmente por cadenas de átomos de carbono la cual es conocida como la cola de la micela y en un ambiente acuoso es la parte hidrofóbica de la molécula. Cuando las soluciones de tensoactivo alcanzan la concentración micelar crítica (CMC), las moléculas se van agrupando en formas esféricas, que son precisamente las micelas (ver figura 1.4).

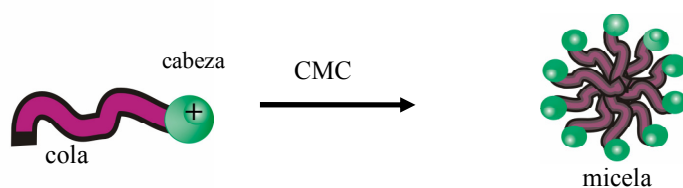


Figura 1.4. *Micela esférica*

Algunas de estas moléculas de tensoactivo son capaces por sí mismas, no sólo de formar micelas esféricas si no que, a ciertas concentraciones, tienen la capacidad de seguirse agrupando hasta formar cilindros largos y flexibles muy parecidos a las cadenas poliméricas. Estos cilindros micelares pueden entrelazarse unos con otros, lo cual proporciona características viscoelásticas a las soluciones de micelas gigantes (ver figura 1.5).

A veces es necesario adicionar un contraión a la solución para, de esta manera, apantallar la repulsión electrostática entre los grupos polares y se puedan formar entonces las micelas gigantes (o micelas gusano) en lugar de micelas esféricas. Las micelas gigantes pueden alcanzar longitudes entre 1 y 100 micrómetros. Un ejemplo de una solución de

micelas gigantes es la del CTAT (Tosilato de Cetiltrimetilamonio). Esta solución forma micelas gusano a una concentración por arriba de los 0.04% en peso y 23 °C y puede llegar a formar redes cerca de los 0.9% en peso. La longitud de estas micelas gigantes depende de la concentración del tensoactivo, la cantidad de sal adicionada, la temperatura y la energía de ruptura de las micelas (Larson (1999)).

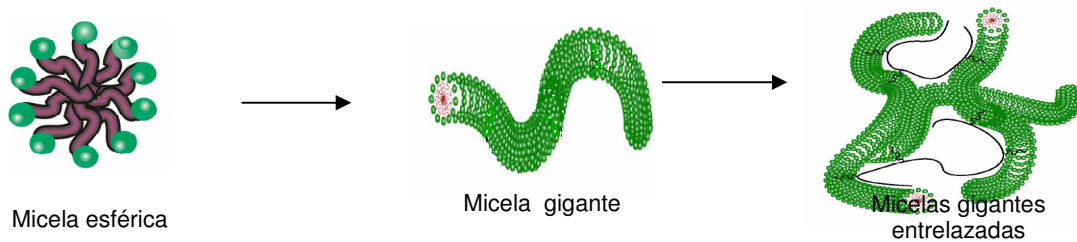


Figura 1.5. Formación de una micela gigante

Reología de los sistemas micelares

Los fluidos complejos tienen un comportamiento viscoelástico, es decir, estos fluidos presentan tanto propiedades viscosas como elásticas, todo depende de cómo sean deformados. La respuesta particular del fluido en un determinado experimento está determinada por la relación que guarda la escala de tiempo del experimento y tiempo característico del material. Si por ejemplo, el experimento es relativamente lento (comparado con el tiempo característico del material) el fluido podría parecer más viscoso que elástico, mientras que, si el experimento es relativamente rápido, el fluido podría comportarse más bien como un sólido elástico. A escalas intermedias de tiempo entre estos dos comportamientos se observará una respuesta viscoelástica. Dentro de esta respuesta viscoelástica de los fluidos existen dos casos de estudio: la viscoelasticidad lineal y la no lineal, cada una de ellas ha sido estudiadas ampliamente.

El régimen lineal de la viscoelasticidad permite elucidar la estructura molecular de los materiales, además el conocimiento de las propiedades reológicas es muy útil para el control de calidad final de varios productos industriales. Por otra parte, el conocimiento previo de esta viscoelasticidad permite poner los cimientos el desarrollo de teorías más

elaboradas como lo es la viscoelásticidad no lineal.

La respuesta viscoelástica de un material es lineal cuando la deformación varia linealmente con el esfuerzo (Macosko (1994)). Esta respuesta lineal se logra si el material se somete a deformaciones pequeñas tales que se conserve la dependencia lineal entre la deformación y el esfuerzo. Uno de los experimentos más comunes para determinar el comportamiento viscoelástico lineal es una deformación cortante oscilatoria de baja amplitud (Barnes y Hutton 1989). La respuesta no lineal se encuentra cuando las deformaciones a las que se somete la muestra son grandes tales que, como su nombre lo indica, la relación entre la deformación y el esfuerzo es no lineal.

En el caso de las micelas gigantes su capacidad de rompimiento y regeneración hace que su comportamiento reológico sea muy variado e interesante, ya que, por ejemplo en el régimen de viscoelasticidad lineal, la respuesta reológica de las micelas gigantes va desde un comportamiento maxweliano, con un único tiempo de relajación, a un comportamiento semejante al polimérico, con un espectro de tiempos de relajación (Bautista et al., (2002), Soltero y Puig (1996), Soltero, Bautista y Puig (1999), Escalante et al. (2003)).

En el régimen no lineal la curva de esfuerzo contra rapidez de deformación de las soluciones de micelas gigantes tiene un comportamiento complejo, admitiendo distintos valores de rapidez de deformación para un mismo esfuerzo (ver figura 1.6). Este tipo de comportamiento se debe al cambio de estructura en estos fluidos y ha sido asimilado en diversos modelos (Cates (1990), Jonson y Segalman (1977), F. Bautista, Santos y Manero (1999)). Un ejemplo de este tipo de modelo es el de Bautista et al. (2002) para soluciones semidiluidas de micelas gigantes. Este modelo predice un comportamiento de viscosidad constante para rapidez de corte menor a $\dot{\gamma}_N$, (zona I figura 1.6). Después para una rapidez de corte mayor a $\dot{\gamma}_N$ y hasta alcanzar la rapidez de corte $\dot{\gamma}_{cl}$ se observa una zona de adelgazamiento (zona II). Por arriba $\dot{\gamma}_{cl}$, a un solo valor del esfuerzo la rapidez de corte se vuelve multivaluada y aparece una meseta de esfuerzo cortante. Sin embargo, bajo algunas circunstancias, una región metaestable ha sido encontrada (zona III) y es conocida como salto en el esfuerzo o “jumping stress”. Por arriba del valor de $\dot{\gamma}_M$ se observa que el

sistema se vuelve inestable debido a que el esfuerzo disminuye con la rapidez de corte $\left(\frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}}\right) < 0$ (esta inestabilidad se conoce como mecánica) y, como consecuencia, se desarrolla lo que se conoce como flujo bandeado (zona IV). En esta región el fluido se puede separarse al menos en dos bandas que coexisten simultáneamente; una de baja rapidez de corte y una de alta rapidez de corte. En la banda de baja rapidez de corte las micelas gigantes están modestamente orientadas, mientras que las que se encuentran en la zona de alta rapidez de corte son altamente orientadas por el flujo (R. G. Larson (1992)). Conforme se aumenta el valor de la rapidez de corte se alcanza una segunda rapidez de corte crítica $\dot{\gamma}_{c2}$, nuevamente el flujo es homogéneo y se tiene nuevamente una zona de viscosidad constante, aunque de menor viscosidad que en la zona I.

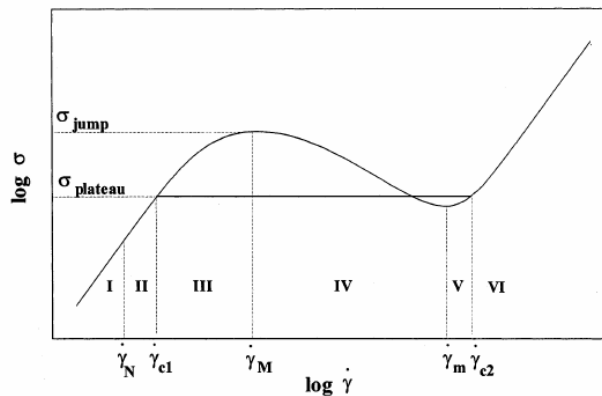


Figura 1.6. Curva sigmoide de esfuerzo contra rapidez de deformación.

Experimentalmente el flujo bandeado en estos sistemas ha sido reportado en varios artículos. La coexistencia de bandas de alta y baja viscosidad ha sido observada en espectroscopía de NMR, en dispersión de neutrones de ángulo pequeño la cual revela la coexistencia de una banda nemática y una banda isotrópica (Wheeler, Fischer, Fuller (1998), Fischer, Wheeler y Fuller, (2002), Wu, Pine y Dixon (1991), Egmon, Werner, y Fuller, (1992), Dixon, Pine y Wu (1992)) y por medio de birrefringencia (Makhloufi et al. (1995), Decruppe, Cappelaere, y Cressely (1997), Berret, Porte, y Decruppe (1997)). La banda nemática en birrefringencia está asociada a la banda de más alta viscosidad en el espectro de NMR (Fischer y Callaghan (2000) y Fischer y Callaghan (2001)).

Las modificaciones en la estructura de los fluidos complejos que el flujo induce en éstos se pueden explicar a través del acoplamiento entre el flujo y las fluctuaciones de concentración. El acoplamiento entre el flujo y la concentración es uno de los temas más discutidos desde hace tiempo en el campo de la reología. Fenómenos tales como la migración de moléculas de polímero o el flujo bandeado se han tratado de explicar a través de dicho acoplamiento (Schmitt y Lequeux (1995), Castillo, Criado, Jou (2000), Jou, Criado, Casas (2002), Jou et al. (2001), Walter (2001)).

Acoplamiento entre el flujo y la concentración

Se sabe que los fluidos complejos presentan inestabilidades que se originan por el aumento de las fluctuaciones de concentración alrededor de un punto crítico localizado cerca de $\dot{\gamma}_{c1}$ (ver figura 1.6). Las fluctuaciones de concentración se incrementan debido a la presencia del flujo, propiciando un acoplamiento entre el flujo y la concentración, el cual puede ser explicado a través de los modelos desarrollados por Helfand y Fredrickson (1989), Doi y Onuki (1992) y Milner (1993), los cuales están basados en el modelo de dos fluidos de Brochard y de Gennes (1977).

Modelos que acoplan el flujo y la concentración

El modelo de Helfand y Fredrickson (1989), describe cualitativamente el comportamiento de soluciones de polímeros y soluciones de micelas gigantes semidiluidas cuando están sometidas a flujo cortante simple. Helfand y Fredrickson predicen el efecto del flujo cortante sobre el crecimiento y difusión de las fluctuaciones de concentración. El modelo es fenomenológico y propone un acoplamiento entre la concentración y el flujo, el cual se logra a través de la dependencia de la viscosidad y los coeficientes normales del esfuerzo con la concentración. Por otro lado, el modelo de Helfand y Fredrickson considera que las moléculas de las soluciones poliméricas o de las micelas gigantes no

presentan entrelazamientos entre ellas, por lo que, la ecuación constitutiva para el tensor de esfuerzos es para un fluido de segundo orden.

La ecuación de difusión del modelo de Helfand y Fredrickson (1989) es:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{v}c) + \nabla \cdot (\zeta^{-1} \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}}) - \nabla \cdot (\zeta^{-1} \nabla \pi) = \theta(t) \quad (1.1)$$

donde c es la concentración relativa de la fase dispersa, \underline{v} velocidad media, ζ es el coeficiente de arrastre, $\underline{\underline{\sigma}}$ es el tensor de esfuerzos, π es la presión osmótica que en términos de la energía libre por unidad de volumen se determina por $\pi = c \frac{\partial f}{\partial c} - f$ y finalmente $\theta(t)$ es el ruido browniano.

La ecuación (1.1) es una ecuación de difusión ordinaria en donde se ha considerado además un término relacionado con el esfuerzo, $\nabla \cdot (\zeta^{-1} \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}})$. Este término puede cambiar la rapidez de difusión de los gradientes de concentración, y entonces cambiar grado y la orientación de la dispersión de la luz. Esto ocurre por que las propiedades reológicas de este tipo de fluidos son sensibles a los cambios en concentración entonces, gradientes de concentración excitados por las fluctuaciones térmicas producen un gradiente de esfuerzos. Por ejemplo, en estos sistemas existen heterogeneidades en la concentración micelar con regiones de mayor concentración que otras. La viscosidad es más alta en regiones de mayor concentración, en donde las micelas gigantes están más entrelazadas, que en las de menor concentración. Como consecuencia de esto la velocidad y el esfuerzo son perturbados por la viscosidad no uniforme del sistema.

Para ver cómo pasa esto, consideramos una fluctuación de la concentración espacialmente periódica con un número de onda k y una amplitud $c(k)$. La transformada de Fourier de la ecuación (1.1) es:

$$\zeta \frac{\partial c(k)}{\partial t} + \underline{k} \underline{k} : \frac{\partial \underline{\underline{\sigma}} c(k)}{\partial c} - k^2 \frac{\partial \pi}{\partial c} c(k) = \theta(t) \quad (1.2)$$

donde se ha considerado que ζ es constante y el término convectivo de la ecuación 1.1 se ha omitido (la contribución de este término se hace en el modelo de Milner (1993)). Por otra parte, $\frac{\partial \underline{\sigma}}{\partial c}$ es la derivada del tensor de esfuerzos con la concentración a una determinada rapidez de corte. Considerando que el ruido browniano de la ecuación (1.2) tiene un comportamiento difusivo Helfand y Fredrickson predicen un factor de estructura dependiente del vector de onda y de la rapidez de deformación.

$$S(\underline{k}, \dot{\gamma}) = \frac{k_B T}{\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} - \hat{k} \hat{k} : \frac{\partial \underline{\sigma}}{\partial c}} \quad (1.3)$$

donde $\hat{k} = \underline{k}/k$ es el vector unitario y k la magnitud del vector de onda, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta.

El término osmótico de la ecuación (1.2) causa que la amplitud de las fluctuaciones de concentración, $c(\underline{k})$, decaigan. Por otra parte, el término del esfuerzo $\hat{k} \hat{k} : \frac{\partial \underline{\sigma} c(\underline{k})}{\partial c}$ disminuye este decaimiento, ya que el esfuerzo aumenta con la concentración. Este mecanismo causa que el flujo aumente las fluctuaciones de concentración y lleva hacia un valor máximo al vector de onda \underline{k} si éste se orienta de tal forma que el producto tensorial $\hat{k} \hat{k} : \frac{\partial \underline{\sigma} c(\underline{k})}{\partial c}$ sea maximizado. La dispersión máxima se encuentra cuando \hat{k} (y por lo tanto \underline{k}) se orienta paralela a el eje mayor del tensor $\frac{\partial \underline{\sigma}}{\partial c}$. Si la rapidez de corte es lo suficientemente baja tal que el fluido tenga un comportamiento newtoniano, entonces el único componente no cero del esfuerzo $\underline{\sigma}$, en un flujo cortante simple, es σ_{xy} donde x es la dirección del flujo y y es la dirección del gradiente y el mayor eje de $\frac{\partial \underline{\sigma}}{\partial c}$ tiene una orientación a 45° con respecto a la dirección del flujo y es por lo tanto en esta orientación donde ocurren las mayores fluctuaciones de los gradientes de concentración (Manero y

Rodríguez (1999)). De esta manera es posible interpretar los experimentos de dispersión de luz que se han publicado (Wu, Pine y Dixon (1991)). Ver figura 1.7 .

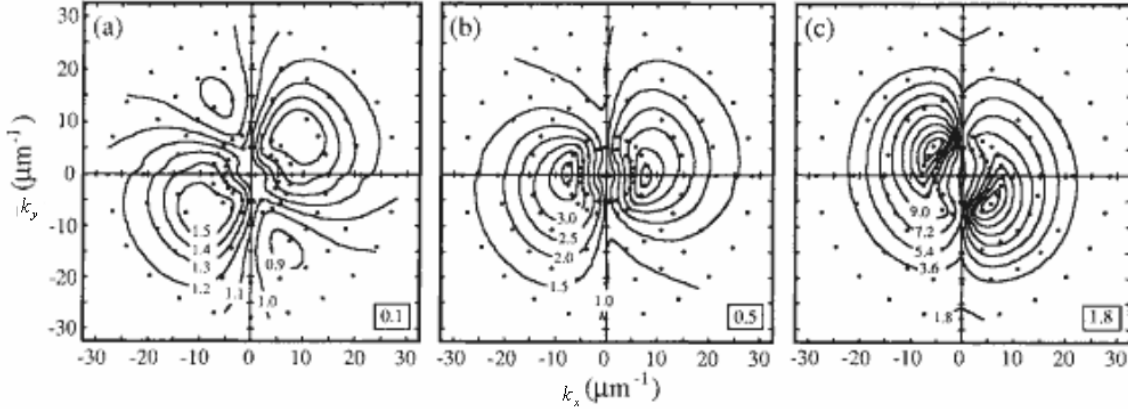


Figura 1.7. Factor de estructura $S(k, \dot{\gamma})$: (a) $\dot{\gamma} = 0.4 \text{ s}^{-1}$ (b) $\dot{\gamma} = 1.2 \text{ s}^{-1}$ (c) $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. Las líneas sólidas indican las mediciones realizadas de dispersión de luz. Los números de las esquinas inferiores de la derecha indican el incremento en el contorno (figura tomada de Wu, Pine y Dixon (1991)).

Conforme la rapidez de corte se incrementa, los esfuerzos normales se vuelven significativos. La ecuación constitutiva más simple que contienen esfuerzos normales es la de un fluido de segundo orden (utilizada por Helfand y Fredrickson en su modelo) la cual se puede escribir como:

$$\frac{\delta \underline{\underline{\sigma}}}{\delta c} = 2 \frac{\partial \eta}{\partial c} \underline{\underline{L}} - \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial c} \right) \underline{\underline{L}}^{\nabla} + 4 \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial c} \right) \underline{\underline{L}}^2 + 2 \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial c} \right) (\underline{\underline{L}} : \underline{\underline{L}}) \underline{\underline{1}} \quad (1.4)$$

donde $\underline{\underline{L}}$ es el tensor rapidez de deformación, $\underline{\underline{L}}^{\nabla}$ es la derivada convectiva contravariante de $\underline{\underline{L}}$, y ψ_0 es la contribución osmótica, ψ_1 , ψ_2 son el primero y segundo coeficientes del esfuerzo normales, los cuales se definen a partir de sus respectivas diferencias de esfuerzos normales divididas entre el cuadrado de la rapidez de corte, $\dot{\gamma}^2$. La ecuación (1.4) incluye el

término $2\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial c}\right)(\underline{\underline{L}} : \underline{\underline{L}})1$ que comúnmente es omitido por que no tiene un efecto sobre el flujo de fluidos incompresibles de composición uniforme. Pero conforme la rapidez de corte aumenta este término, así como los coeficientes normales del esfuerzo comienzan a tomar importancia y pueden rotar el ángulo al cual se encuentra la dispersión máxima (ver figura 1.7).

Entonces, el modelo de Helfand y Fredrickson predice un aumento anisotrópico de las fluctuaciones de concentración, lo cual resulta en turbidez en la solución cuando la longitud de correlación de las fluctuaciones de concentración son comparables con la longitud de onda del haz de luz que incide en la solución. El crecimiento anisotrópico se debe a que cuando un fluido está sometido a corte simple, éste imparte tanto extensión como rotación a los elementos del fluido. Bajo la influencia de tal flujo las moléculas, por ejemplo, de polímero, son orientadas y tensionadas y las fluctuaciones de concentración, por lo tanto, se propagan anisotrópicamente (Larson (1992)).

El factor de estructura $S(\underline{k}, \dot{\gamma})$ tiene un máximo como función del vector de onda \underline{k} (ver figura 1.7). La expresión de la ecuación (1.3), la cual toma en cuenta sólo el término del esfuerzo que causa difusión, tiene una dependencia con la orientación del vector de onda, pero no con la magnitud de \underline{k} . Entonces en experimentos, la dispersión debe ser suprimida tanto para largos y bajos números de onda por mecanismos diferentes a la difusión causada el término del esfuerzo de la ecuación (1.3). Para tomar en cuenta estos mecanismos Milner (1993) argumenta que la supresión a bajos números de onda esta relacionada con los efectos de convección de la ecuación (1.1), sin embargo esto sigue sin poder explicar la supresión de la dispersión a números de onda altos. Por tal motivo Milner (1993) propone que la supresión a altas k puede explicarse si se utiliza una ecuación constitutiva para el esfuerzo dependiente del tiempo, tal como podría ser una ecuación tipo Maxwell convectiva superior.

El modelo de Helfand y Fredickson usa una ecuación constitutiva del esfuerzo para un fluido de segundo orden, la cual considera que el fluido responde instantáneamente a la deformación que se le imponga. Entonces, este modelo de Helfand y Fredickson no puede

predecir la competencia entre la rapidez de relajación del esfuerzo viscoelástico y la relajación difusiva de las fluctuaciones de concentración.

Una suposición inherente del modelo es que la escala del tiempo de relajación del tensor de esfuerzos, λ_τ , es mucho menor que la escala de tiempo de la relajación de las fluctuaciones de concentración, $1/Dk^2$, (donde el coeficiente de difusión se puede aproximar como $D \propto f/\zeta$). Entonces, para sistemas en donde las fluctuaciones de concentración tienen longitudes de onda tales que su tiempo de relajación sean mucho mayor a la escala de relajación del esfuerzo la suposición de Helfand y Fredrickson es válida. Por otro lado, para números de onda más grandes, en donde la rapidez de relajación del esfuerzo es comparable con la rapidez de relajación de las fluctuaciones de concentración, el modelo falla. Por lo tanto, existe una competencia entre estos tiempos de relajación y entonces, una longitud de onda característica en la cual existe un cruce entre las escalas de tiempo. Esta longitud de onda característica se conoce como, la distancia mágica, “magic length” y esta determinada por:

$$D(k^*)^2 = \lambda_\tau^{-1} \quad (1.5)$$

Por lo tanto, para vectores de onda más grandes que es k^* , la teoría de Milner predice no sólo la dependencia del factor de estructura con el vector de onda sino también, con la magnitud de éste. Esta dependencia con la magnitud de k hace que el pico del factor de estructura sea de menor altura que la que predice el modelo de Helfand y Fredrickson, lo cual está de acuerdo con los experimentos de dispersión de luz (Egmon, Werner y Fuller (1992), Dixon, Pine y Wu (1992), Wu, Pine y Dixon (1991)).

Evidencia experimental en donde la relajación del esfuerzo se vuelve importante fue reportada primero por Adam y Delsanti (1985), quienes observaron dos tiempos de relajación característicos para las fluctuaciones de concentración a un determinado número de onda, con una relación de dispersión que sugiere dos modos acoplados. Experimentos de dispersión de rayos-X de ángulo pequeño (SAXS por sus siglas en inglés) muestran un pico localizado a números de onda donde la rapidez de difusión es comparable con la rapidez de relajación del esfuerzo (Kadoma y Egmond (1997)). A alta rapidez de corte existe una

contribución de la orientación de las fluctuaciones de concentración al patrón de dispersión. En este régimen se forma un gel local por inducción de fase, como lo predijeron Turner y Cates (1992).

El modelo de Milner (1993) (en ausencia de flujo) está de acuerdo con las predicciones de Brochard y De Gennes (1977) para un gel transitorio. El acoplamiento entre el esfuerzo y la concentración en gel transitorio fue primero explorado teóricamente por Brochard y de Gennes (1977). Un gel transitorio se comporta como una mezcla simple de dos fluidos sobre escalas de tiempo más largas comparadas con el tiempo de relajación del esfuerzo, y como un gel solvatado a escalas cortas de tiempo. Utilizando el modelo de dos fluidos, la ecuación de difusión para las fluctuaciones de concentración y como ecuación constitutiva para el esfuerzo el modelo de Maxwell, se obtiene la ecuación de dispersión del modelo de Brochard y De Gennes (1977), el cual predice dos modos de relajación para las fluctuaciones de concentración. Los modos de la ecuación de dispersión del modelo de Brochard y De Gennes son:

$$\Omega_s = \left[\frac{1}{Dk^2} + \frac{D_g}{D} \lambda_\tau \right]^{-1} \quad \Omega_f = \left[\frac{1}{\lambda_\tau} + D_g k^2 \right] \quad (1.6)$$

donde D_g es el coeficiente de difusión del gel transitorio.

Experimentalmente se ha observado que a valores pequeños de k el modo lento es el que predomina y las fluctuaciones de concentración se desvanecen de manera difusiva, Dk^2 , mientras que a altos valores de k el modo lento y rápido tienen un peso semejante y el módulo elástico y el módulo osmótico son comparables. Estos dos modos de relajación de las fluctuaciones de concentración se pueden observar esquemáticamente en la figura 1.8.

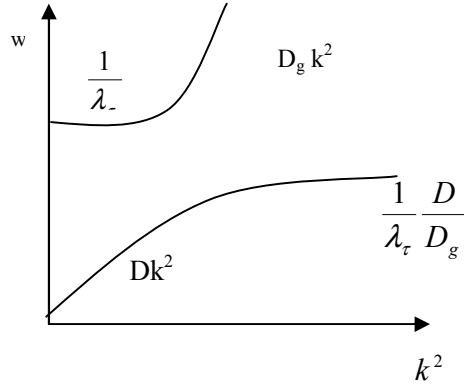


Figura 1.8 Modo rápido y lento de las fluctuaciones de concentración en el modelo de Brochard- De Genes.

Doi y Onuki (1992) estudiaron también la dinámica entre el acoplamiento del flujo y la concentración para soluciones de polímero y de polímero fundido y obtuvieron resultados similares. Basándose en el modelo de dos fluidos de Brochard y De Gennes, su modelo genera las siguientes ecuaciones acopladas,

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} + (\underline{v} \cdot \nabla) \delta c = L_0 \left\{ \nabla^2 \frac{\partial F}{\partial c} - \alpha Z \right\} \quad (1.7)$$

$$Z + \lambda_\tau \left\{ \frac{\partial Z}{\partial t} \right\} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right) (\nabla \nabla : \underline{\underline{L}}) \delta c - \left(\frac{4}{3} \right) L_0 G_e \lambda_\tau \alpha \nabla^2 \left(\nabla^2 \frac{\delta F}{\delta c} - \alpha Z \right) \quad (1.8)$$

$$Z = \nabla \cdot \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (1.9)$$

donde \underline{v} es la velocidad macroscópica, F es la energía libre total, L_0 y α son coeficientes que son función de la concentración, G_e es el modulo elástico, δc son fluctuaciones de

concentración, λ_τ es el tiempo de relajación, $\underline{\underline{L}}$ es el tensor del gradiente de velocidades y η es la viscosidad cortante. En el límite cuando $\lambda_\tau \rightarrow 0$, la ecuación 1.8 se aproxima al siguiente límite:

$$Z = \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right) (\nabla \nabla : \underline{\underline{L}}) \delta c \quad (1.10)$$

Esta última ecuación junto con la ecuación (1.7) se reduce al modelo de Helfand y Fredrickson, es decir se obtiene el factor de estructura de la ecuación (1.3). Además, si se desprecia el flujo, es decir $\underline{v} = 0$, las ecuaciones (1.7) y (1.8) llevan a dos ecuaciones acopladas que en términos de la transformada de Fourier conduce a la siguiente ecuación de dispersión:

$$\left[iw + L_0 k^2 \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + \frac{4L_0 k^2 \alpha^2 G^*}{3} \right] \delta c = 0 \quad (1.11)$$

donde G^* es el módulo complejo y el término osmótico puede identificarse con el coeficiente de difusión D . Los dos valores propios de la ecuación (1.11) obedecen las dos relaciones de dispersión correspondientes a los modos lento y rápido del modelo de Brochard y De Gennes.

Una aproximación alternativa para el acoplamiento entre el flujo y la concentración en fluidos complejos es la que proponen Schmitt y Lequeux (1995), quienes aportan una descripción de la transición de fase inducida por flujo (por ejemplo, el flujo induce estructura o bien puede inducir separación de fases), además de las inestabilidades mecánicas que surgen en los fluidos complejos. En este modelo el acoplamiento entre el flujo y la concentración depende no sólo de la concentración sino también de la rapidez de corte por lo tanto, las propiedades reológicas y el potencial químico, μ , se consideran también función de estas dos variables.

Schmitt y Lequeux (1995) analizan el caso de un flujo cortante simple en donde la dirección de la velocidad está en la dirección x_1 y la dirección del gradiente es x_2 . Entonces, el componente del flux de masa (J) se expresa como:

$$J_2 = -D \frac{\partial c}{\partial x_2} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}} \right)_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0} \frac{\partial^2 v_1}{\partial x_2^2} \quad (1.12)$$

donde $D = \frac{\partial \mu}{\partial c}$ y $\frac{\partial v_1}{\partial x_2}$ es el gradiente de velocidades.

De acuerdo con el plano de corte, la dirección de la velocidad es “1”, el gradiente de velocidades está en la dirección “2” y la dirección normal esta en “3”, sustituyendo en la ecuación de conservación de masa

$$\frac{Dc}{Dt} = -\nabla \cdot \underline{J} \quad (1.13)$$

Se obtiene una ecuación de difusión en términos de las fluctuaciones de velocidad y concentración:

$$\frac{D \delta c}{Dt} = D \frac{\partial^2 \delta c}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}_{12}} \right) \frac{\partial^3 \delta v_1}{\partial x_2^3} \quad (1.14)$$

donde D/Dt es la derivada material.

La ecuación constitutiva para el esfuerzo, en el modelo Schmitt y Lequeux (1995), manifiesta la dependencia del esfuerzo con la concentración y la rapidez de corte.

$$\underline{\underline{\sigma}}(c, \dot{\gamma}) = \underline{\underline{\sigma}}(c_0, \dot{\gamma}) + \left(\frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial \dot{\gamma}} \right)_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0} \delta \dot{\gamma} + \left(\frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial c} \right)_{c=c_0} \delta c \quad (1.15)$$

Tomando las componentes del esfuerzo para un flujo cortante simple y permitiendo que las fluctuaciones de velocidad sean perpendiculares al flujo, es decir, varían en el plano $x_2 - x_3$ la ecuación (1.15) queda como:

$$\sigma_{12} = \eta_2 \frac{\partial \delta^2 v_1}{\partial x_2^2} + \eta_3 \frac{\partial \delta^2 v_1}{\partial x_3^2} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \frac{\partial \delta c}{\partial x_2} \quad (1.16)$$

donde $\eta_2 = \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial \dot{\gamma}_{12}} \right)_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0}$ y $\eta_3 = \left(\frac{\partial \sigma_{13}}{\partial \dot{\gamma}_{13}} \right)_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0}$ que es la viscosidad correspondiente al gradiente de velocidades en el plano $x_1 - x_3$

Sustituyendo la ecuación (1.16) en la ecuación de conservación de momento lineal (considerando flujo lento), se obtiene la ecuación para las fluctuaciones de velocidad:

$$\rho \frac{\partial \delta v_1}{\partial t} = \eta_2 \frac{\partial \delta^2 v_1}{\partial x_2^2} + \eta_3 \frac{\partial \delta^2 v_1}{\partial x_3^2} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \frac{\partial \delta c}{\partial x_2} \quad (1.17)$$

Ahora, sustituyendo la ecuación (1.17) en la ecuación (1.14) y transformando el resultado al espacio de Fourier, se obtiene la siguiente ecuación de dispersión:

$$\left[\frac{\omega}{k^2} \right]^2 + \left[\frac{\omega}{k^2} \right] \left[\frac{\eta_d}{\rho} \cos^2 \theta + \frac{\eta_b}{\rho} \sin^2 \theta + D \right] + \left[\frac{\eta_d}{\rho} \cos^2 \theta + \frac{\eta_b}{\rho} \sin^2 \theta \right] D - C \cos^2 \theta = 0 \quad (1.18)$$

Esta ecuación describe un campo no homogéneo de rapidez de corte y diferentes orientaciones de las estructuras inducidas por flujo o bien las fases inducidas por flujo con respecto a la rapidez de corte. Por otra parte, θ es el ángulo de orientación del vector de onda, definido como:

$$\underline{k} = k_2 \cos \theta + k_3 \text{sen } \theta \quad (1.19)$$

El término de acoplamiento C que aparece en la ecuación (1.18) está determinado por

$$C = \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}_{12}} \right]_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0} \cdot \left[\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right]_{c=c_0} \quad (1.20)$$

Este término representa la variación de las diferentes concentraciones y diferentes viscosidades presentes en la solución bandeada durante el flujo. El tipo de inestabilidad puede ser determinada por el signo de C. Si el valor de C es positivo, la solución bandeada es menos viscosa que la solución inicial, y si el valor de C es negativo, la solución bandeada es más viscosa. De hecho, Schmitt y Lequeux (1995) sugieren el siguiente esquema de clasificación:

1. Si C es positiva, sólo puede ocurrir un tipo de inestabilidad. Las fluctuaciones de concentración inducen fluctuaciones en la rapidez de corte, lo que a su vez generan un aumento en las fluctuaciones de concentración, realimentando el proceso. Aquí las inestabilidades mecánicas y termodinámicas están mezcladas. La solución mostrará bandas de diferente rapidez de corte y viscosidad y estas bandas serán normales a la dirección del gradiente.
2. Si C es negativa, las inestabilidades mecánica y termodinámica no están acopladas y se manifiestan por separado dependiendo del valor del coeficiente de difusión D . La inestabilidad será mecánica cuando D es positiva y las bandas formadas en el flujo permanecen normales al gradiente de velocidades. Cuando D es negativa, la

inestabilidad es termodinámica y la separación en bandas de la solución es normal a la dirección de la vorticidad.

Capítulo 2

Modelo

Descripción termodinámica

Un fluido estructurado que está sometido a un flujo se encuentra en un estado termodinámico fuera de equilibrio. Bajo estas condiciones el fluido modifica su estructura interna dando lugar a fluctuaciones de concentración; estas fluctuaciones son el resultado de la no homogeneidad del esfuerzo en la solución sometida al flujo (Helfand y Fredrickson (1989))

La termodinámica Extendida Irreversible (EIT por sus siglas en inglés) permite derivar las ecuaciones hidrodinámicas que gobiernan los cambios de concentración inducidos por un flujo. En esta teoría es común escoger como variable conservada la concentración relativa, c , de la fase dispersa, la cual está inmersa en un líquido newtoniano, de tal forma que $c + c_0 = 1$. Como variables no conservadas se escoge el flux de masa, \underline{J} , el tensor de esfuerzos, $\underline{\underline{\sigma}}$, y un escalar que representa la estructura interna del fluido, ζ^0 . Entonces, el espacio termodinámico de las variables de estado es, $G = \{c, \zeta^0, \underline{J}, \underline{\underline{\sigma}}\}$, y luego la entropía generalizada se define en el espacio termodinámico como $\eta_E = \eta_E \{c; \zeta^0, \underline{J}, \underline{\underline{\sigma}}\}$.

Modelo

El modelo que se utiliza para alcanzar los objetivos de esta tesis es el **BMP** (Manero et al. (2007)) el cual es una aproximación termodinámica para describir los fluidos complejos sometidos a flujo. Este modelo permite predecir el comportamiento reológico de fluidos complejos en los cuales la estructura interna es modificada por un flujo externo. El parámetro de estructura del modelo está determinado por el cociente entre la fluidez a una determinada rapidez de corte y la fluidez en un estado de referencia.

Entonces, bajo el esquema de la EIT, el modelo BMP presenta las siguientes ecuaciones hidrodinámicas (Manero et al. (2007)):

Ecuaciones de conservación de masa y momento

$$\frac{Dc}{Dt} = -\nabla \cdot \underline{J} \quad (2.1)$$

$$\rho \frac{D\underline{v}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.2)$$

donde $\frac{D}{Dt}$ es la derivada material, $\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla$, p es la presión hidrostática y \underline{v} la velocidad macroscópica del fluido.

Las ecuaciones dinámicas que gobiernan el comportamiento de las variables no conservadas, \underline{J} y $\underline{\underline{\sigma}}$, describen la manera en la cual estas variables evolucionan en el sistema y la forma en que su dinámica afecta el comportamiento de la variable de concentración, c . Las ecuaciones dinámicas de las variables no conservadas de este modelo son (Manero et al. (2007)):

$$\zeta^o \underline{J} + \tau_1 \overset{\nabla}{\underline{J}} = -D \nabla c + \ell_0 \nabla \zeta^o + \ell_2 \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.3)$$

$$\zeta^o \underline{\underline{\sigma}} + \frac{1}{G_0} \overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}} = \frac{2}{\varphi} \underline{L} + \ell_1 \nabla \underline{J} \quad (2.4)$$

$$\frac{d\zeta^o}{dt} = \frac{1}{\lambda} (1 - \zeta^o) + k_0 (\mu_{02} - \zeta^o) \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{L}} + \beta_0 \nabla \cdot \underline{J} \quad (2.5)$$

En donde ℓ_0 , ℓ_1 , ℓ_2 y β_0 son parámetros fenomenológicos que acoplan las ecuaciones del flux de masa y el esfuerzo, $\underline{\underline{L}}$, $\zeta^o = \frac{\varphi}{\varphi_0}$ es un parámetro de estructura relacionado con la fluidez, k_0 es una constante cinética relacionada con la destrucción de estructura, $\mu_{02} = \frac{\varphi_\infty}{\varphi_0}$ es el cociente de la viscosidad a alta rapidez de corte entre la viscosidad a baja rapidez de corte, $\overset{\nabla}{\underline{J}} = \frac{d\underline{J}}{dt} - (\underline{\underline{L}} \cdot \underline{J})$ es la derivada convectiva superior del flux de masa, τ_1 es el tiempo de relajación del flux de masa, λ es el tiempo de re-estructuración y

$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{\overset{\nabla}{d}\underline{\underline{\sigma}}}{dt} - (\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{L}}^T)$ es la derivada convectiva del tensor de esfuerzos.

Primera aproximación $\varphi \rightarrow \varphi_0$ y $\tau_1 \ll \lambda$

Como primera aproximación en este trabajo se considera que la relajación del flux de masa es mucho menor en magnitud que la relajación del esfuerzo, y que las desviaciones del equilibrio son muy pequeñas, de tal forma que en este intervalo $\varphi \rightarrow \varphi_0$. En este caso el tercer término del lado derecho de la ecuación 2.5, relacionado con la disipación viscosa, es despreciable y las ecuaciones constitutivas 2.3 y 2.4 quedan de la siguiente manera:

$$\underline{\underline{J}} = -D\nabla c + \ell_2 \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.6)$$

$$\underline{\underline{\sigma}} + \lambda_\tau \overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}} = 2\eta_0 \underline{\underline{L}} + \ell_1 \nabla \underline{\underline{J}} \quad (2.7)$$

Estas ecuaciones constitutivas del flux de masa y el tensor de esfuerzos (ecuaciones 2.6 y 2.7) junto con las ecuaciones de conservación de masa y momento (ecuaciones 2.1 y 2.2) se utilizaron para estudiar el caso de un flujo cortante simple y para realizar un análisis de estabilidad siguiendo el comportamiento de las fluctuaciones de concentración.

Ecuación de conservación de masa

Consideremos un flujo cortante simple en donde la dirección de la velocidad está en la dirección x_1 , la dirección del gradiente de velocidades es x_2 y la dirección neutral esta en x_3 (ver figura 2.1)

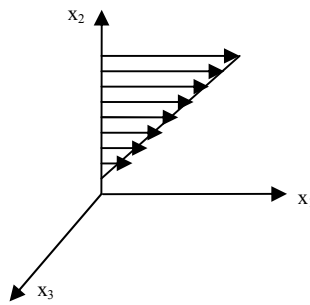


Figura 2.1. Campo de velocidades en el flujo cortante simple.

Para este flujo y considerando, al igual que Schmitt y Lequeux (1995) que el potencial químico es función tanto de la concentración como del gradiente de velocidades, es decir, $\mu = \mu(c, \nabla \underline{v})$, la ecuación 2.6 para el flux másico toma la siguiente forma:

$$\underline{J} = -\nabla \left(\frac{\mu(c, \nabla \underline{v})}{T} \right) + \ell_2 \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.8)$$

Desarrollando para el componente i tomando la divergencia del potencial químico con respecto a la concentración y al gradiente de velocidades en la ecuación (2.8) tenemos que,

$$J_i = -\frac{\partial \mu}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x_i} - \frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}_{\ell m}} \frac{\partial \dot{\gamma}_{\ell m}}{\partial x_i} + \ell_2 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (2.9)$$

donde $D = \frac{\partial \mu}{\partial c}$ es el coeficiente de difusión.

Tomando la divergencia de J.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} J_i = -D \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} c + \ell_2 \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij} - \frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}_{\ell m}} \frac{\partial^2 \dot{\gamma}_{\ell m}}{\partial x_i^2} \quad (2.10)$$

En el esquema de flujo cortante de Schmitt y Lequeux (1995), el plano de corte es 1,2 (ver figura 2.1) por lo que el tercer término del lado derecho de la ecuación anterior se puede reducir de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}_{\ell m}} \frac{\partial^2 \dot{\gamma}_{\ell m}}{\partial x_i^2} = \frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}_{12}} \frac{\partial^2 \dot{\gamma}_{12}}{\partial x_i^2} \quad (2.11)$$

Entonces la ecuación 2.10 puede ser expresada como:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} J_i = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} + \ell_2 \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij} - \frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}_{12}} \frac{\partial^2 \dot{\gamma}_{12}}{\partial x_i^2} \quad (2.12)$$

En términos vectoriales,

$$\nabla \bullet \underline{J} = -D \nabla^2 c - M \nabla^2 \dot{\gamma}_{12} + \ell_2 \nabla \bullet \nabla \bullet \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.13)$$

donde $M = \frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}_{12}}$ y $Z = \nabla \bullet \nabla \bullet \underline{\underline{\sigma}}$ es la doble divergencia del esfuerzo que puede

interpretarse como un término fuente de contra-difusión de las fluctuaciones de concentración asociadas a la no homogeneidad del esfuerzo que se mencionó en el capítulo 1.

Sustituyendo la ecuación 2.13 en la ecuación de conservación de masa (ecuación 2.1) tenemos que,

$$\left\{ \frac{\partial c}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla c \right\} = D \nabla^2 c + M \nabla^2 \dot{\gamma}_{12} - \ell_2 Z \quad (2.14)$$

Las perturbaciones de la concentración, el esfuerzo y la velocidad de corte están definidas con respecto a un estado de equilibrio y se definen como:

$$\begin{aligned} \delta c &= c - \langle c \rangle \\ \delta \dot{\gamma} &= \dot{\gamma} - \langle \dot{\gamma} \rangle \\ \underline{\delta \sigma} &= \underline{\sigma} - \langle \underline{\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde $\langle \rangle$ denotan el valor promedio de las variables, c , $\underline{\sigma}$ y $\dot{\gamma}$ en el equilibrio, las cuales exhiben tanto invarianza temporal como espacial.

Si sustituimos las fluctuaciones (2.15) en la ecuación (2.14) obtenemos la ecuación que describe el comportamiento dinámico de la perturbación de la concentración.

$$\frac{\partial [\langle c \rangle + \delta c]}{\partial t} + [\langle v_k \rangle + \delta v_k] \frac{\partial [\langle c \rangle + \delta c]}{\partial x_k} = D \frac{\partial^2 [\langle c \rangle + \delta c]}{\partial x_i^2} + \frac{\partial \mu}{\partial \delta \dot{\gamma}_{12}} \frac{\partial^2 [\langle \dot{\gamma}_{12} \rangle + \delta \dot{\gamma}_{12}]}{\partial x_i^2} - \ell_2 \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] \quad (2.16)$$

Si desarrollamos en componentes, distribuimos términos y considerando la invarianza temporal y espacial del valor promedio de las variables en equilibrio tenemos una ecuación dinámica para las fluctuaciones de concentración.

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} + v_k \frac{\partial \delta c}{\partial x_k} = D \frac{\partial^2 \delta c}{\partial x_i^2} + M \frac{\partial^2 \delta \dot{\gamma}_{12}}{\partial x_i^2} - \ell_2 \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \delta \sigma_{ij} \quad (2.17)$$

En términos tensoriales la ecuación anterior puede ser expresada como

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \delta c = D \nabla^2 \delta c + M \nabla^2 \delta \dot{\gamma}_{12} - \ell_2 \nabla \cdot \nabla \cdot \delta \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.18)$$

En términos de la doble divergencia

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \delta c = D \nabla^2 \delta c + M \nabla^2 \delta \dot{\gamma}_{12} - \ell_2 Z \quad (2.19)$$

Doble divergencia del esfuerzo

Desarrollando la ecuación constitutiva del esfuerzo (ecuación 2.7), en notación de índices:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ij} + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} \sigma_{ij} - \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \sigma_{kj} - \sigma_{ik} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} \right) = \frac{-1}{\lambda} \left\{ \sigma_{ij} - 2\eta_0 L_{ij} - \ell_1 \frac{\partial}{\partial x_j} J_i \right\} \quad (2.20)$$

Si sustituimos las fluctuaciones del esfuerzo y velocidad, ecuación 2.16 obtenemos,

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] + (\langle v_k \rangle + \delta v_k) \frac{\partial}{\partial x_k} [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] - \frac{\partial (\langle v_i \rangle + \delta v_i)}{\partial x_k} [\langle \sigma_{kj} \rangle + \delta \sigma_{kj}] - [\langle \sigma_{ik} \rangle + \delta \sigma_{ik}] \frac{\partial (\langle v_j \rangle + \delta v_j)}{\partial x_k} \right) \\ & = \frac{-1}{\lambda} \left\{ [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] - 2[\langle \eta_0 \rangle + \delta \eta_0] [\langle L_{ij} \rangle + \delta L_{ij}] - \ell_1 \frac{\partial}{\partial x_j} [\langle J_i \rangle + \delta J_i] \right\} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Tomando la doble divergencia de la ecuación 2.21

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial}{\partial t} [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] + \langle v_k \rangle + \delta v_k \right) \frac{\partial}{\partial x_k} [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] - \frac{\partial (\langle v_i \rangle + \delta v_i)}{\partial x_k} [\langle \sigma_{kj} \rangle + \delta \sigma_{kj}] - [\langle \sigma_{ik} \rangle + \delta \sigma_{ik}] \frac{\partial (\langle v_j \rangle + \delta v_j)}{\partial x_k} \\ & = \frac{-1}{\lambda} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \left\{ [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] - 2[\langle \eta_0 \rangle + \delta \eta_0] [\langle L_{ij} \rangle + \delta L_{ij}] - \ell_1 \frac{\partial}{\partial x_j} [\langle J_i \rangle + \delta J_i] \right\} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Distribuyendo términos y separando los términos del flujo principal

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \delta \sigma_{ij} - v_k \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_k} \delta \sigma_{ij} \right) = \frac{-1}{\lambda} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \delta \sigma_{ij} - \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \right) L_{ij} \delta c - \ell_1 \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \delta J \right\} \quad (2.23)$$

En donde en la ecuación 2.23 se ha considerado que la viscosidad es función de la concentración y se han utilizado las siguientes relaciones (O. Manero y Rodríguez (1999)):

$$\nabla \bullet \nabla \bullet [\underline{v} \bullet \nabla \delta \sigma_{ij} - (\nabla \underline{v}) \bullet \delta \sigma_{ij} - \delta \sigma_{ij} \bullet \nabla \underline{v}^T] = (\underline{v} \bullet \nabla) Z \quad (2.24)$$

$$\delta \eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right) \delta c$$

En términos tensoriales la ecuación 2.23 queda de la siguiente forma,

$$\frac{\partial Z}{\partial t} + \underline{v} \bullet \nabla Z = \frac{-1}{\lambda} \left\{ Z - \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right) \nabla \nabla : \underline{L} \delta c - \ell_1 \nabla^2 (\nabla \bullet \delta \underline{J}) \right\} \quad (2.25)$$

De la ecuación de conservación de masa sabemos que $\nabla \cdot \underline{\delta J} = \frac{\partial \delta c}{\partial t}$, por lo tanto la ecuación 2.25 se puede describir de la siguiente manera.

$$\frac{\partial Z}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla Z = \frac{-1}{\lambda} \left\{ Z - \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right) \nabla \nabla : \underline{\underline{L}} \delta c - \ell_1 \nabla^2 \left(\frac{\partial \delta c}{\partial t} \right) \right\} \quad (2.26)$$

Ecuación de movimiento

De la ecuación de conservación de momento tenemos que para un fluido incompresible

$$\rho \frac{\partial [\langle v \rangle + \delta v]}{\partial t} = \nabla \cdot [\langle \underline{\sigma} \rangle + \underline{\delta \sigma}] \quad (2.27)$$

En términos de fluctuaciones

$$\rho \frac{\partial \delta v}{\partial t} = \nabla \cdot \delta \underline{\sigma} \quad (2.28)$$

Para el caso de flujo cortante simple tenemos que la ecuación de movimiento queda como:

$$\rho \frac{\partial \delta v_1}{\partial t} = (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 \quad (2.29)$$

Para tomar la divergencia del tensor de esfuerzos utilizamos la ecuación constitutiva del esfuerzo (ecuación 1.25) donde se ha considerado que el primero y segundo coeficientes del esfuerzo normales son cero, y tomando en cuenta que la viscosidad es función de la concentración:

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial}{x_i} \right) \left(\frac{\partial}{\partial t} [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] + (\langle v_k \rangle + \delta v_k) \frac{\partial}{\partial x_k} [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] - \frac{\partial (\langle v_i \rangle + \delta v_i)}{\partial x_k} [\langle \sigma_{kj} \rangle + \delta \sigma_{kj}] - [\langle \sigma_{ik} \rangle + \delta \sigma_{ik}] \frac{\partial (\langle v_j \rangle + \delta v_j)}{\partial x_k} \right) \\
& = \frac{-1}{\lambda} \left(\frac{\partial}{x_i} \right) \left\{ [\langle \sigma_{ij} \rangle + \delta \sigma_{ij}] - 2[\langle \eta_0 \rangle + \delta \eta_0] [\langle L_{ij} \rangle + \delta L_{ij}] - \ell_1 \frac{\partial}{\partial x_j} [\langle J_i \rangle + \delta J_i] \right\} \quad (2.30)
\end{aligned}$$

Distribuyendo y eliminando términos que son cero al tomar su divergencia se obtiene la siguiente ecuación

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{x_j} \delta \sigma_{ij} + v_k \frac{\partial}{x_j} \frac{\partial}{\partial x_k} \delta \sigma_{ij} - \sigma_{kj} \frac{\partial}{x_j} \frac{\partial}{\partial x_k} \delta v_i \right) = \frac{-1}{\lambda} \left\{ \frac{\partial}{x_j} \delta \sigma_{ij} - 2\eta \frac{\partial}{x_j} \delta L_{ij} - 2L_{ij} \frac{\partial \eta}{\partial c} \frac{\partial \delta c}{x_j} + \ell_1 \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \delta J_i \right\} \quad (2.31)$$

Si desarrollamos las sumas indicadas por los índices repetidos de la ecuación 2.31 y consideramos, al igual que Schmitt y Lequeux (1995), que las fluctuaciones de velocidad sólo se permiten en las direcciones x_2 y x_3 , es decir en los planos perpendiculares al flujo, se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \delta \sigma_{i1}}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta \sigma_{i2}}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta \sigma_{i3}}{\partial x_3} \right) = \frac{-1}{\lambda} \left\{ \left(\frac{\partial \delta \sigma_{i1}}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta \sigma_{i2}}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta \sigma_{i3}}{\partial x_3} \right) - \eta_2 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_2^2} - \eta_3 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) \frac{\partial \delta c}{\partial x_2} - \right. \quad (2.32)$$

$$\left. \ell_1 \left(-D \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \frac{\partial \delta c}{\partial x_i} - M \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \frac{\partial \mu}{\partial \gamma_{12}} \frac{\partial \dot{\gamma}_{12}}{\partial x_i} + \ell_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \left(\frac{\partial \delta \sigma_{i1}}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta \sigma_{i2}}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta \sigma_{i3}}{\partial x_3} \right) \right\}$$

En esta última ecuación se ha sustituido el laplaciano del flux másico, este se puede obtener a partir del cálculo de la divergencia de la ecuación (2.13). También se consideró que

$$\text{a baja rapidez de corte } \frac{\partial \underline{\sigma}}{\partial c} = 2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right) \underline{D}$$

Si $i=1$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \delta \sigma_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta \sigma_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta \sigma_{13}}{\partial x_3} \right) = \frac{-1}{\lambda} \left\{ \left(\frac{\partial \delta \sigma_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta \sigma_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta \sigma_{13}}{\partial x_3} \right) - \eta_2 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_2^2} - \eta_3 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) \frac{\partial \delta c}{\partial x_2} - \right. \\ \left. \ell_1 \left(-D \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial^2 \delta c}{\partial x_2^2} - M \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \frac{\partial \mu}{\partial \gamma_{12}} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial^3 \delta v_1}{\partial x_2^3} + \ell_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \left(\frac{\partial \delta \sigma_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta \sigma_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta \sigma_{13}}{\partial x_3} \right) \right) \right\} \quad (2.33)$$

En términos tensoriales la ecuación 2.33 queda como,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 = \left\{ \frac{-1}{\lambda} (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 - \eta_2 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_2^2} - \eta_3 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) \frac{\partial \delta c}{\partial x_2} + \ell_1 \ell_2 \nabla^2 (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 \right\} \quad (2.34)$$

Entonces, las ecuaciones (2.19), (2.26), (2.29) y (2.34) permiten describir el comportamiento de las fluctuaciones de concentración, velocidad y esfuerzo que son el resultado de la no homogeneidad de la solución.

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \delta c = D \nabla^2 \delta c + M \nabla^2 \delta \dot{\gamma}_{12} - \ell_2 Z \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla Z = \frac{-1}{\lambda} \left\{ Z - \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right) \nabla \nabla : \underline{L} \delta c - \ell_1 \nabla^2 \left(\frac{\partial \delta c}{\partial t} \right) \right\} \quad (2.26)$$

$$\rho \frac{\partial \delta v_1}{\partial t} = (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 = \left\{ \frac{-1}{\lambda} (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 - \eta_2 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_2^2} - \eta_3 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) \frac{\partial \delta c}{\partial x_2} + \ell_1 \ell_2 \nabla^2 (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 \right\} \quad (2.34)$$

Casos Especiales del modelo

Para los resultados de esta sección de la tesis se considerará que $\delta \mathbf{v} = \mathbf{0}$, es decir despreciamos las fluctuaciones en la velocidad, y con esta consideración obtener el modelo de Doi y Onuki (1992), Helfand y Fredrickson (1989) y el de Brochar y De Gennes (1977). Entonces, tomando en cuenta esta aproximación tenemos que de las ecuaciones (2.19), (2.26), (2.29) y (2.34) se desprenden los siguientes casos.

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c = D \nabla^2 \delta c - \ell_2 \delta Z \quad (2.35)$$

Esta ecuación sólo está acoplada con la ecuación de la doble divergencia del esfuerzo, ecuación 2.26,

$$\delta Z + \lambda \left[\frac{\partial \delta Z}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \delta Z \right] = (\nabla \cdot \nabla \cdot \frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial c}) \delta c - \ell_1 \nabla^2 \frac{\partial \delta c}{\partial t} \quad (2.36)$$

Estas dos ecuaciones acopladas tienen la misma forma que las ecuaciones (6.9) y (6.10) del artículo de Doi y Onuki (1992) realizado para el modelo de dos fluidos. Además si $\ell_1 = 0$ y en el límite de $\lambda_\tau \rightarrow 0$ la ecuación 2.36 se reduce a

$$Z = \left(\nabla \cdot \nabla \cdot \frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial c} \right) \delta c \quad (2.37)$$

La ecuación (2.37) junto con la (2.35) se reduce al modelo de Helfand y Fredrickson (1989), ecuación 1.1. Como ya se mencionó este modelo predice un crecimiento anisotrópico de las fluctuaciones de concentración. Por ejemplo, a lo largo de la línea $k_x = k_y$, el decremento de δc es más lento que a lo largo de la línea $k_x = 0$ y $k_y = 0$. De hecho, cuando

$$\underline{k}\underline{k} : \left(\frac{\partial \underline{\sigma}}{\partial c} \right) \approx Dk^2 \quad (2.38)$$

el factor de estructura de la ecuación (1.1) es fuertemente distorsionado. Como ya se mencionó en la sección anterior se sabe que el factor de estructura, $S = (\underline{k}, \dot{\gamma})$ de fluidos complejos, es máximo cuando \underline{k} es orientado de forma paralela al eje mayor del tensor $\frac{\delta \underline{\sigma}}{\delta c}$. A baja rapidez de corte, la solución se comporta como un fluido newtoniano y el eje mayor de $\frac{\delta \underline{\sigma}}{\delta c}$ es orientado 45° con respecto a la dirección de flujo. En esta dirección, hay una tendencia de la región de concentración a hacerse más estrecha, mientras que existe una expansión en la dirección ortogonal debido a la difusión, lo cual provoca el lento decremento de las fluctuaciones de concentración.

Por otra parte, si consideramos bajos números de Reynolds se puede despreciar el término convectivo de las ecuaciones (2.19) y (2.26) y éstas quedan de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} = D \nabla^2 \delta c - \ell_2 \delta Z \quad (2.39)$$

$$\delta Z + \lambda \left[\frac{\partial \delta Z}{\partial t} \right] = -\ell_1 \nabla^2 \frac{\partial \delta c}{\partial t} \quad (2.40)$$

Entonces las ecuaciones (2.39) y (2.40) describen el proceso de relajación que dan lugar, en el espacio de Fourier, a la siguiente ecuación de dispersión:

$$\left[iw + Dk^2 + \frac{iw\beta_1\beta_2k^2}{1+iw\lambda} \right] \delta c = 0 \quad (2.41)$$

Los dos modos de esta ecuación de dispersión (2.41) son los modos rápido y lento

obtenidos por Brochard y De Gennes (1977) (ecuación 1.4) tomando en cuenta que $\ell_1 = D_g$ y $\ell_2 = \lambda$, donde D_g es el coeficiente de difusión del gel. De aquí en adelante se tomarán estas identidades para los coeficientes fenomenológicos.

Factor de estructura

Transformando las ecuaciones (2.19) y (2.26) en el espacio de Fourier y resolviendo para las fluctuaciones de concentración, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{i\omega(1+i\omega\lambda+D_g\lambda k^2)+Dk^2(1+i\omega\lambda)-\lambda\left(\frac{\partial\eta}{\partial c}\right)_{\vec{k}\vec{k}:L}}{(1+i\omega\lambda+D_g\lambda k^2)} \right) \delta c = 0 \quad (2.42)$$

Entonces, el factor de estructura asociado con la ecuación (2.42) es el siguiente:

$$S(\vec{k}, \omega, \dot{\gamma}) = S(k) \frac{1+B^*k^2}{i\omega[1+B^*k^2] + \left[Dk^2 + \lambda\left(\frac{\partial\eta^*}{\partial c}\right)_{\vec{k}\vec{k}:L} \right]} \quad (2.43)$$

$$\text{donde } B^* = \frac{D_g\lambda}{1+i\omega\lambda} \text{ y } \eta^* = \frac{\eta}{1+i\omega\lambda}$$

Por lo tanto, el factor de estructura estático es:

$$S(\vec{k}, \dot{\gamma}) = S(k) \frac{1+D_g\lambda k^2}{\left[D - \lambda\left(\frac{\partial\eta}{\partial c}\right)_{\vec{k}\vec{k}:L} \right]} \quad (2.44)$$

Esta ecuación predice un pico en el factor de estructura, lo cual está de acuerdo con la predicción hecha por Milner (1993). La ecuación (2.44) contiene el tiempo de relajación,

entonces en el caso en donde las fluctuaciones de concentración relajan más rápido que las del esfuerzo, se induce una tensión en la entrelazada red micelar antes de que se disipen las fluctuaciones de concentración.

En la aproximación newtoniana se supone que el esfuerzo relaja rápidamente a un valor consistente con el estado estacionario de una determinada rapidez de deformación. Esta aproximación no es válida cuando la escala de tiempo para la generación y desaparición de las fluctuaciones de concentración se vuelven más pequeñas que el tiempo de relajación del esfuerzo. De acuerdo con Milner (1993), si el esfuerzo tiene un tiempo finito de respuesta, es difícil que pueda seguir la rápida propagación de las fluctuaciones de concentración a altos números de onda, por lo que la aproximación newtoniana no es efectiva. Entonces, es necesario tomar en cuenta la dinámica del esfuerzo en donde la derivada convectiva no es cero.

La longitud de onda característica k^* , en el cual se presenta el cruce de las dos escalas de tiempo para la relajación del esfuerzo y de las fluctuaciones de concentración está determinado por:

$$D(k^*)^2 = \lambda^{-1} \quad (2.45)$$

Por otro lado, es importante notar que la aproximación de Helfand y Fredrickson (1989) (ecuación 1.3) predice que el esfuerzo induce la difusión de las fluctuaciones de concentración y una dependencia del factor de estructura con el ángulo de orientación, pero no con la magnitud del vector de onda, k . La ecuación (2.44) se reduce a la ecuación (1.1) a pequeños número de onda (aproximación newtoniana).

Se hace notar que el factor de estructura dado por la ecuación (2.44) no toma en cuenta la convección. La primera aproximación para convección es discutida por primera vez por Milner (1993). En este caso Milner predice que el término convectivo aumenta las fluctuaciones de concentración cuando el ángulo de dispersión es 135° y las suprime a 45° .

El gel transitorio. Finalmente, aún en ausencia de flujo, la concentración y el esfuerzo están acoplados dinámicamente. Entonces, la ecuación (2.43) queda de la siguiente manera:

$$S(\underline{k}, w) = S(\bar{k}) \frac{1 + B^* k^2}{iw[1 + B^* k^2] + Dk^2} \quad (2.46)$$

De esta expresión se puede obtener la relación de dispersión de la ecuación (2.41). En estudios a régimen transitorio, como en relajamiento que sigue a la interrupción del flujo, se puede discernir entre la escala de tiempo viscoelástica, asociada con el esfuerzo viscoelástico y la escala de tiempo difusiva de las fluctuaciones de concentración. Estas escalas de tiempo corresponden a las raíces que se obtienen de la ecuación de dispersión de la ecuación (2.41). Además de la ecuación (2.43) podemos ver que a escalas de tiempo pequeñas comparadas con el tiempo de relajación, la deformación responderá como si la solución fuera un gel solvatado, con un módulo igual al modulo elástico. La escala de longitud en la cual ocurre este importante efecto se determina comparando la rapidez de difusión del disolvente en la solución concentrada, Dk^2 , con el tiempo de relajación del esfuerzo, λ . La escala de longitud en la cual se cruzan estos dos tiempos es llamada longitud mágica o “magic length”.

Del análisis de los casos especiales del modelo, se puede ver que la descripción termodinámica del modelo de esta tesis es compatible con los modelos presentados por Doi-Onuki (1992), Helfand y Fredrickson (1989), Milner (1993) y Brochard -De Gennes (1977).

Modelo en el espacio de Fourier

Fluctuaciones en la concentración, esfuerzo y velocidad.

La ecuación de dispersión.

En esta sección se describe el caso más general en el se consideran las fluctuaciones de concentración, considerando también bajos números de Reynolds por lo que el término inercial de las ecuaciones puede despreciarse. Para un flujo cortante simple se ha considerado que las fluctuaciones de concentración, δc , y velocidad, δv , ocurren sólo en el plano (2-3), mientras que la dependencia de las fluctuaciones a lo largo de la dirección del flujo es cero, ejemplo, $\frac{\partial \delta c}{\partial x_1} = 0$ y $\frac{\partial \delta v_1}{\partial x_1} = 0$ (las direcciones 1, 2 y 3 corresponden a la dirección de la velocidad, el gradiente de velocidades y la vorticidad respectivamente, ver figura 2.1). Bajo estas consideraciones las ecuaciones del modelo son las siguientes:

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \delta c}{\partial x_2^2} + M \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta \dot{\gamma}_{12} - \lambda Z \quad (2.47)$$

$$\frac{\partial \delta Z}{\partial t} = \frac{-1}{\lambda} \left\{ \delta Z - \left(\frac{\partial^3 v_1}{\partial x_1 \partial x_2^2} \right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right) \delta c - D_g \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \left(\frac{\partial \delta c}{\partial t} \right) \right\} \quad (2.48)$$

$$\rho \frac{\partial \delta v_1}{\partial t} = (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 = \left\{ \frac{-1}{\lambda} (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 - \eta_2 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_2^2} - \eta_3 \frac{\partial^2 \delta v_1}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) \frac{\partial \delta c}{\partial x_2} + D_g \lambda \nabla^2 (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 \right\} \quad (2.50)$$

Las ecuaciones (2.49) y (2.50) pueden reescribirse en términos de la rapidez de corte $\delta \dot{\gamma}_{12}$

$$\rho \frac{\partial \delta \dot{\gamma}}{\partial t} = \delta Y_1 \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta Y_1 = \left\{ \frac{-1}{\lambda} \delta Y_1 - \eta_2 \frac{\partial^2 \delta \dot{\gamma}_{12}}{\partial x_2^2} - \eta_3 \frac{\partial^2 \delta \dot{\gamma}_{12}}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) \frac{\partial \delta c}{\partial x_2} + D_g \lambda \nabla^2 Y_1 \right\} \quad (2.52)$$

donde $\frac{\partial}{\partial x_2} (\nabla \cdot \delta \underline{\sigma})_1 = \delta Y_1$ es la derivada en la dirección x_2 del componente 1 de las fluctuaciones del tensor de esfuerzos. Las fluctuaciones de las variables tienen el siguiente comportamiento:

$$\delta v_1 = \delta v_0 \exp(i \underline{k} \cdot \underline{r} + wt) \quad (2.53)$$

$$\delta c = \delta c_0 \exp(i \underline{k} \cdot \underline{r} + wt) \quad (2.54)$$

donde \underline{k} es el vector de onda, \underline{r} es el vector de posición y w es la frecuencia. Como se consideran sólo fluctuaciones perpendiculares a la dirección del flujo, el vector de onda tiene las siguientes componentes $\underline{k} = (0, k \cos \theta, k \sin \theta)$. Entonces, en el espacio de Fourier las ecuaciones (2.47), (2.48), (2.51) y (2.52) toman la siguiente forma:

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} = -D k^2 \delta c - M k^2 \delta \dot{\gamma} - \lambda \delta Z \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial \delta Z}{\partial t} = \frac{-1}{\lambda} \left(\delta Z + D_g k^2 \left\{ D k^2 \delta c + M k^2 \delta \dot{\gamma} + \lambda \delta Z \right\} \right) \quad (2.56)$$

$$\rho \frac{\partial \delta \dot{\gamma}}{\partial t} = \delta Y_1 \quad (2.57)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta Y_1 = \frac{-1}{\lambda} \left\{ \delta Y_1 + (\eta_2 k^2 \cos^2 \theta + \eta_3 k^2 \sin^2 \theta) \delta \dot{\gamma} - \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) (k^2 \cos^2 \theta) \delta c + D_g \lambda k^2 \delta Y_1 \right\} \quad (2.58)$$

Las ecuaciones 2.55-2.58 forman un sistema de ecuaciones diferenciales y puede escribirse en forma vectorial de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{y} = \underline{A} \bullet \underline{y} \quad (2.59)$$

en donde \underline{y} es el vector columna de variables dependientes, es decir:

$$\underline{y} = \begin{pmatrix} \delta \dot{\gamma} \\ \delta Z \\ \delta Y_1 \\ \delta c \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

y \underline{A} es la matriz de estabilidad cuyos componentes son:

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ \frac{-D_g M k^4 \cos^2 \theta}{\lambda} & \left(\frac{-1}{\lambda} - \frac{D_g \lambda k^2}{\lambda} \right) & 0 & \frac{-D_g k^4 D}{\lambda} \\ -(\eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \sin^2 \theta) \frac{k^2}{\rho \lambda} & 0 & \left(\frac{-1}{\lambda} - \frac{D_g \lambda k^2}{\lambda} \right) & \left(\frac{-\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) \frac{k^2}{\rho \lambda} \cos^2 \theta \\ -M k^2 \cos^2 \theta & -\lambda & 0 & -D k^2 \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

La matriz de estabilidad \underline{A} , determina la tendencia de las fluctuaciones de concentración y velocidad. Sus valores propios obedecen la siguiente ecuación:

$$w_{k,\alpha} v_{k,\alpha} = \underline{A}_{k,\alpha} \bullet v_{k,\alpha} \quad (2.62)$$

donde $v_{k,\alpha}$ es el vector propio y $w_{k,\alpha}$ es el valor propio, los cuales están relacionados con el sistema de ecuaciones diferenciales (2.59). El subíndice α indica el modo de la ecuación (2.59) y k indica el número de onda que se ha fijado para el cálculo.

Siguiendo las ecuaciones (2.53) y (2.54), un valor positivo del valor propio $w_{k,\alpha}$ indica un modo inestable que crece exponencialmente en el tiempo. El valor propio $w_{k,\alpha}$ contra k define una relación de dispersión múltiple, ya que se hace un barrido desde valores de número de onda pequeños hasta muy grandes. Entonces, se tiene para cada valor propio k valores.

Se pueden considerar dos casos para el polinomio característico de \underline{A} . Cuando el ángulo de dispersión es cero (k es paralelo al gradiente de velocidades) entonces el polinomio característico toma la siguiente forma:

$$w^4 + w^3 \left(Dk^2 + \frac{2}{\lambda} + 2D_g \right) + w^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{2k^2}{\lambda} [D + D_g] + \frac{k^2}{\lambda \rho} [\eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \operatorname{sen}^2 \theta] + k^4 [DD_g + D_g^2] \right) + w \left(\frac{k^2}{\lambda \rho} [D\rho + \eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \operatorname{sen}^2 \theta] + \frac{k^4 D}{\lambda \rho} [D_g \rho + \eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \operatorname{sen}^2 \theta] + \frac{k^4 D_g}{\lambda \rho} [\eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \operatorname{sen}^2 \theta] - \frac{Ck^4 \cos^2 \theta}{\lambda} \right) + \frac{k^4 D}{\lambda \rho} [\eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \operatorname{sen}^2 \theta] - \frac{Ck^4 \cos^2 \theta}{\lambda} = 0 \quad (2.63)$$

donde $C = \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) M \frac{1}{\rho} = \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}} \right) \frac{1}{\rho}$ es el factor de acoplamiento entre el flujo y la concentración obtenido por Schmitt y Lequeux (1995).

La viscosidad relativa de la solución bandeada determina el tipo de inestabilidad. Por ejemplo, si el signo de parámetro de acoplamiento es positivo ($C > 0$) se induce una fase menos viscosa que la origina (lo cual se conoce como adelgazamiento de la solución). Si ($C < 0$), la fase inducida es más viscosa y se tienen dos casos: 1) El coeficiente de difusión es positivo, ($D > 0$), entonces la inestabilidad es mecánica y en este caso las bandas formadas en la solución serán paralelas a la dirección del gradiente de velocidades, $\bar{k} \parallel e_2$, como fue encontrado por Liu, Pine y Dixon (1991). 2) ($D < 0$) la inestabilidad es termodinámica y las bandas formadas en la solución serán paralelas al vector vorticidad, $\bar{k} \parallel e_3$, de acuerdo con

Fischer, Wheeler y Fuller. (2002).

La ecuación (2.63) es la ecuación de dispersión que generaliza el modelo de Schmitt y Lequeux (1995), ya que incluye un tiempo de relajación para el esfuerzo y coeficientes fenomenológicos, los cuales están relacionados con el coeficiente de difusión del gel.

Si en la ecuación (2.63) tomamos el caso de un ángulo de dispersión igual a 0° dicha ecuación toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 & w^4 + w^3 \left(Dk^2 + \frac{2}{\lambda} + 2D_g \right) + w^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{2k^2}{\lambda} [D + D_g] + \frac{k^2}{\lambda\rho} \eta_2 + k^4 [DD_g + D_g^2] \right) + \\
 & w \left(\frac{k^2}{\lambda^2\rho} [D\rho + \eta_2] + \frac{k^4 D_g}{\lambda\rho} [D\rho + \eta_2] + \frac{k^4 D}{\lambda\rho} \eta_2 - \frac{Ck^4}{\lambda} \right) + \\
 & \frac{k^4 D}{\lambda^2\rho} \eta_2 - \frac{Ck^4}{\lambda^2} = 0
 \end{aligned} \tag{2.64}$$

Los valores propios de este polinomio determinan la estabilidad o inestabilidad de las fluctuaciones de concentración y rapidez de corte así como de su acoplamiento en la dirección del gradiente de velocidades. Para un ángulo de 90° la ecuación (2.63) toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 & w^4 + w^3 \left(Dk^2 + \frac{2}{\lambda} + 2D_g \right) + w^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{2k^2}{\lambda} [D + D_g] + \frac{k^2}{\lambda\rho} \eta_3 + k^4 [DD_g + D_g^2] \right) + \\
 & w \left(\frac{k^2}{\lambda^2\rho} [D\rho + \eta_3] + \frac{k^4 D_g}{\lambda\rho} [D\rho + \eta_3] + \frac{k^4 D}{\lambda\rho} \eta_3 \right) + \\
 & \frac{k^4 D \eta_3}{\lambda^2\rho} = 0
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

La ecuación (2.65) permite predecir el comportamiento de las fluctuaciones de concentración en la dirección neutral. Para el alcance de esta tesis los cálculos de estabilidad se realizan sólo en la dirección del gradiente de velocidades, es decir, a un ángulo de 0° .

Capítulo 3

Resultados numéricos y analíticos

Análisis numérico

Ecuación constitutiva para el CTAT

El tosilato de cetil-trimetil-amonio, CTAT es una solución capaz de formar micelas gigantes. Estas soluciones presentan inestabilidades cuando están sometidas a un flujo cortante simple. Entonces, el modelo que se propuso en la sección anterior se utilizará para describir el comportamiento de las fluctuaciones de concentración del CTAT. Una ecuación constitutiva del esfuerzo que permite predecir dichas inestabilidades es el modelo **BMP** que proponen Manero et al. (2007). Es posible predecir las inestabilidades por medio de una curva constitutiva sigmoïdal en ausencia de flux de masa ($\underline{J} = \underline{0}$), por lo que el último término de las ecuaciones (2.4) y (2.5) relacionadas con la difusión másica se cancela. Por otra parte, en el caso de flujo cortante simple, el parámetro cinético, k_0 , de la ecuación (2.5) es función sólo del segundo invariante del tensor rapidez de deformación y se puede escribir de la siguiente forma $k_0 = \left(1 + \vartheta \dot{\gamma}_{12}\right)$.

Entonces, para un flujo cortante simple la ecuación del esfuerzo (2.4) y la ecuación de la cinética de rompimiento y reformación de estructura (2.5) toman la siguiente forma:

$$\sigma_{12} + \frac{1}{G_0 \varphi} \frac{d\sigma_{12}}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} \quad (3.1)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{(\varphi_0 - \varphi)}{\lambda_r} + k_0 (1 + \vartheta \dot{\gamma}) (\varphi_\infty - \varphi) \sigma_{12} \dot{\gamma} \quad (3.2)$$

donde σ_{12} es el esfuerzo cortante simple, $\dot{\gamma}$ es la rapidez de corte, φ es la fluidez, y φ_0 , φ_∞ son la fluidez a cero y a infinita rapidez de corte respectivamente; G_0 es el módulo elástico, k_0 es la constante cinética para tomar en cuenta el rompimiento de estructura en estas soluciones de micelas gigantes y ϑ es interpretado como un parámetro de la intensidad de bandeo.

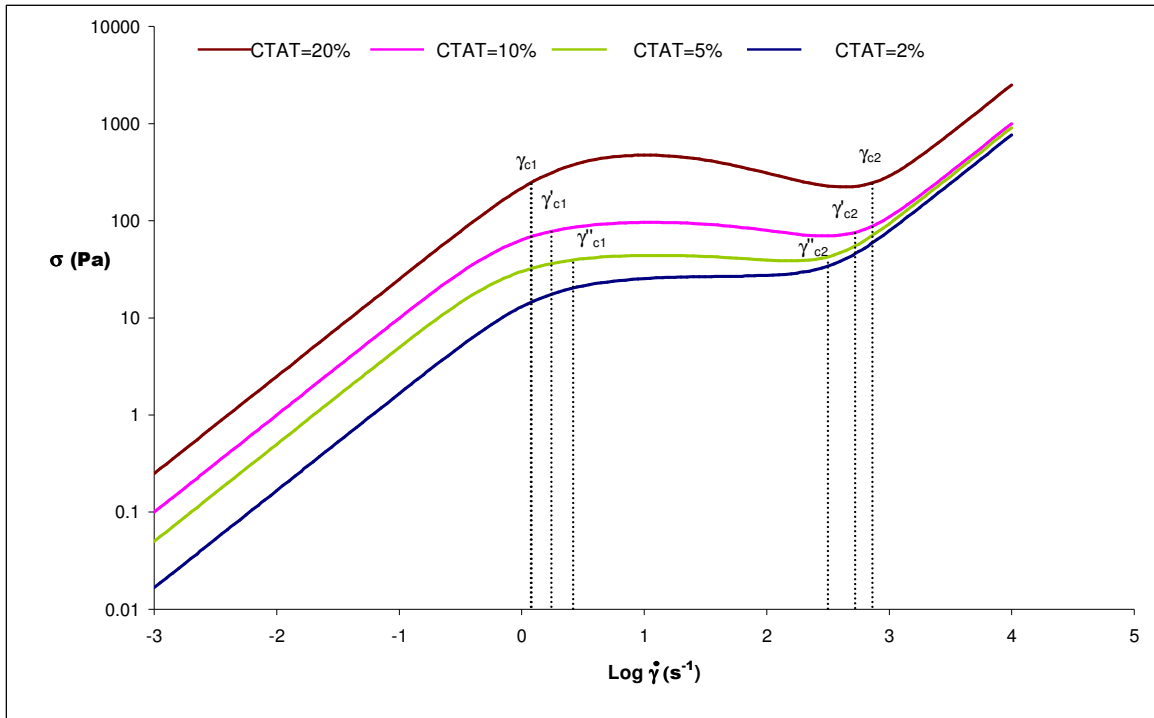
CTAT	2%	5%	10%	20%
φ_0 (Pas) ⁻¹	0.06	0.02	0.01	0.004
φ_∞ (Pas) ⁻¹	13	11	10	4
k_0 (Pa) ⁻¹	0.001	0.0002	0.00003	0.000002
λ_τ (s)	0.1	0.2	0.3	0.35
ϑ (s)	0.004	0.009	0.01	0.03

Tabla I. Datos experimentales de los parámetros del modelo a diferentes concentraciones de CTAT (Bautista et al. (2002)).

En estado estacionario las ecuaciones (3.1) y (3.2) se combinan para obtener:

$$\varphi^2 - \varphi_0\varphi - k_0\lambda(\varphi_\infty - \varphi)\dot{\gamma}^2(1 + \vartheta\dot{\gamma}) = 0 \quad (3.3)$$

Si sustituimos la ecuación (3.3) en la ecuación (3.1) considerando estado estacionario podemos graficar la relación del esfuerzo cortante, σ_{12} contra la rapidez de corte $\dot{\gamma}$, si se conocen los parámetros φ , φ_0 , φ_∞ , λ_τ , k_0 y ϑ . Estos parámetros se estiman de experimentos reológicos. Los valores de estos parámetros han sido reportados por Bautista y et al. (2002) para el sistema CTAT a varias concentraciones de surfactante. Los valores de estos parámetros utilizados para realizar los cálculos de esta tesis se tomaron de la referencia Bautista y et al. (2002), para cuatro diferentes concentraciones de CTAT, como se muestra en la tabla I. El valor de estos parámetros para las cuatro concentraciones de CTAT, dan lugar a cuatro diferentes curvas de esfuerzo contra rapidez de deformación que se muestran en la gráfica 3.1.



Gráfica 3.1. Curvas de esfuerzo contra rapidez de deformación para cuatro diferentes concentraciones de CTAT. Los valores de los parámetros φ , φ_0 , φ_∞ , λ_τ , k_0 y ϑ fueron tomados de la referencia [22] y se muestran en la tabla I.

En la gráfica 3.1 las curvas de esfuerzo contra rapidez de deformación muestran inicialmente una primera zona de viscosidad constante. Después se alcanza una rapidez de deformación crítica $\dot{\gamma}_{c1}$ (y $\dot{\gamma}'_{c1}$, $\dot{\gamma}''_{c1}$ para las concentraciones de 10% y 5%) en donde se observa una zona de adelgazamiento. A partir de este valor crítico en la rapidez de deformación, $\dot{\gamma}_{c1}$ se observa que el sistema se vuelve multivaluado, admitiendo distintos valores de rapidez de corte para un mismo esfuerzo. Este tipo de comportamiento se debe al cambio de estructura en estos fluidos. Cuando se alcanza una segunda rapidez de deformación crítica, $\dot{\gamma}_{c2}$ (y $\dot{\gamma}'_{c2}$, $\dot{\gamma}''_{c2}$ para las concentraciones de 10% y 5%) nuevamente se tienen una segunda zona de viscosidad constante, aunque de menor viscosidad que la primera zona de viscosidad constante. En la gráfica también se puede notar que, tal como se esperaba, conforme la concentración de CTAT disminuye la zona de pendiente negativa también se reduce, terminando en un punto crítico para la concentración de 2 %. Este tipo de curvas sigmoidales también han sido reportadas por

otros modelos como el de Johnson-Segalman (1977) utilizado por Fielding y Olmsted (2003) para el análisis de estabilidad de sistemas micelares.

Análisis de estabilidad para cada curva del sistema CTAT

El análisis de estabilidad en las cuatro ecuaciones constitutivas de CTAT se realizó de la siguiente manera: se tomó la ecuación de dispersión 2.64 (para el caso de un ángulo de dispersión igual a 0°) y se realizó un barrido tanto para el número de onda, k , como para cada valor de la rapidez de corte, $\dot{\gamma}_{12}$, a lo largo de cada una de las curvas de esfuerzo contra rapidez de deformación. El polinomio característico es de cuarto grado, por lo tanto se obtienen cuatro valores propios de esta ecuación para cada punto de las curvas del CTAT y por cada valor del número de onda. Las raíces del polinomio característico pueden ser de dos tipos, reales o pares de complejos conjugados. Si los valores propios que se obtienen del polinomio característico son reales y positivos implica que existe inestabilidad en el sistema y las inestabilidades crecerán de forma monotónica. Si por el contrario las raíces del polinomio característico son negativas el sistema será estable. Alternativamente, si los valores propios son pares de complejos conjugados y la parte real de éstos son positivos el sistema será inestable y las inestabilidades crecerán en forma oscilatoria llamada bifurcación de Hopf (Borrelli y Coleman (2005)). Para los parámetros del modelo considerado en esta tesis se obtuvo que sólo una de las cuatro raíces es real y positiva, es decir, solo uno de los modos era inestable.

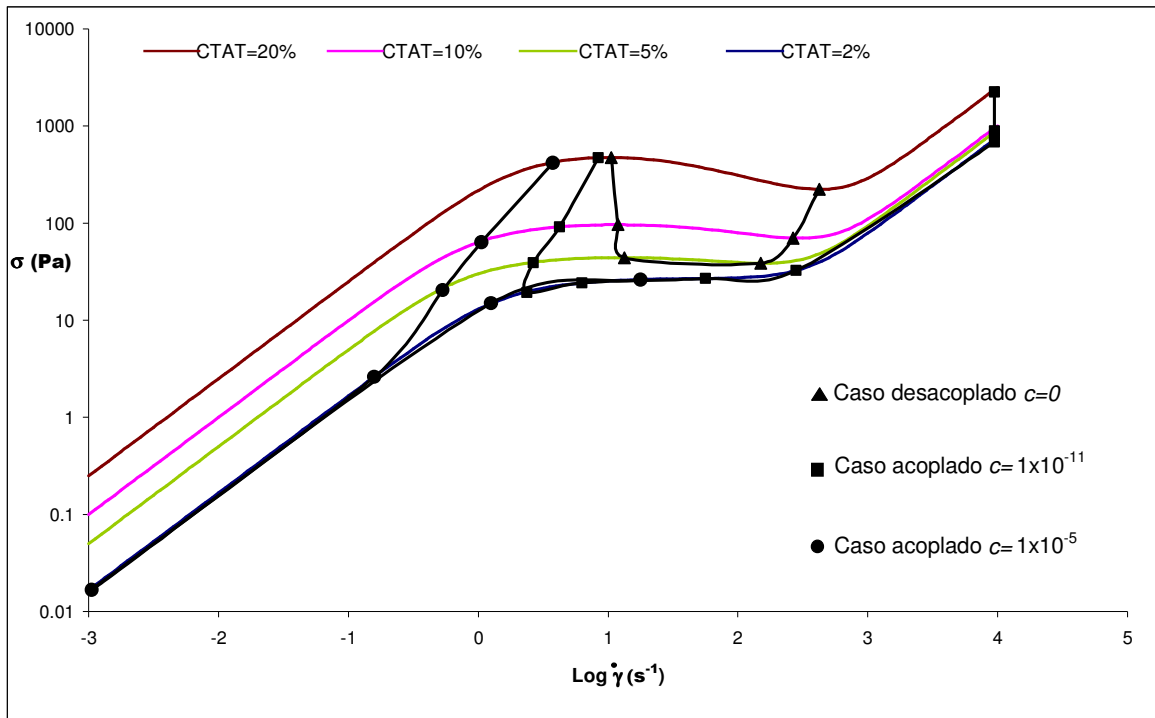
Las zonas en las cuales este valor propio es positivo se muestra en las gráficas 3.2, 3.3 y 3.4 para diferentes valores del parámetro de acoplamiento, C . El valor para el coeficiente de difusión del gel, D_g , se tomó como el doble de D . La razón para tomar esta relación entre estos coeficientes de difusión es que M. E. Cates (1987) muestra en su artículo que el valor para el coeficiente de difusión del gel, D_g , es aproximadamente el doble de D , para una solución polimérica. Por lo que, para una primera aproximación de los cálculos de esta tesis, se tomó que la relación entre los coeficientes de difusión antes mencionados es también válida para las soluciones de micelas gigantes.

Resultados numéricos para el modelo desacoplado, $C = 0$ y el modelo acoplado, $C \neq 0$.

Como una primera aproximación se realizaron cálculos considerando que el parámetro de acoplamiento es cero ($C = 0$). En este caso no existe acoplamiento entre el flujo y la concentración. Además se consideró que las desviaciones del equilibrio son muy pequeñas por lo cual el parámetro de estructura del modelo, ζ^o , es igual a la unidad ya que $\varphi = \varphi_o$.

La gráfica 3.2 muestra los resultados numéricos para el caso desacoplado y otros casos acoplados que se analizarán más adelante. Para este caso desacoplado, los cálculos numéricos muestran que sólo existe un modo inestable y se presenta en la zona de pendiente negativa de la gráfica de esfuerzo contra rapidez de corte. Pero esto es cierto sólo para las concentraciones de 20 %, 10% y 5% de CTAT, ya que para el caso de 2% de CTAT los cálculos numéricos no mostraron modos inestables, por lo que toda la curva es estable (ver curva en la gráfica 3.2). Esto era de esperarse puesto que, como se describió en la gráfica 1, conforme aumenta la concentración de CTAT la zona de pendiente negativa disminuye hasta terminar en un punto crítico en la concentración de 2 % de CTAT. Entonces, la única inestabilidad presente en el caso desacoplado es la inestabilidad mecánica que se presenta sólo en aquellas concentraciones que tienen en su curva de esfuerzo contra rapidez de deformación una pendiente negativa. Este comportamiento para el caso desacoplado coincide con el análisis de estabilidad reportado por Fielding y Olmsted (2003), en el cual el acoplamiento entre el flujo y la concentración se determina por la dependencia de la viscosidad, modulo elástico y esfuerzos normales con la concentración y tomando la ecuación Johnson-Segalman como ecuación constitutiva.

Para el caso acoplado $C \neq 0$, este parámetro de acoplamiento representa el efecto de realimentación entre el flujo y la concentración y puede tener tanto un valor positivo como negativo, tal como lo muestra Schmitt y Lequeux en su artículo (1995). Para nuestros primeros cálculos del modelo acoplado se tomaron valores de $C > 0$, dos de estos casos acoplados se muestran en la gráfica 3.2.



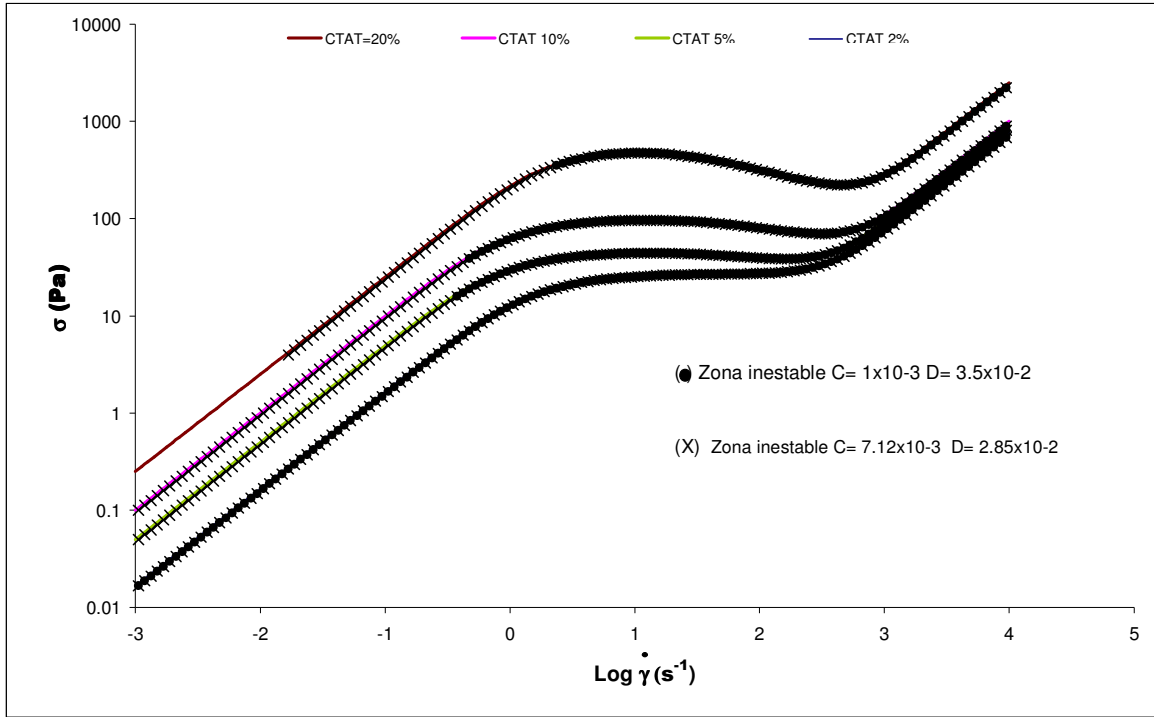
Gráfica 3.2. Concentraciones de CTAT de 20%, 10%, 5%, 2%. Curvas de estabilidad para el sistema desacoplado (\blacktriangle) $C=0$ y $D=3.5 \times 10^{-9}$, caso acoplado (\blacksquare) $C=1 \times 10^{-11}$ y $D=3.5 \times 10^{-9}$, (\bullet) $C=1 \times 10^{-5}$ y $D=3.5 \times 10^{-4}$.

Para el caso acoplado donde $C = 1 \times 10^{-11}$ y $D = 3.5 \times 10^{-9}$ la gráfica 2 muestra que la zona de inicio de inestabilidad se recorre hacia valores de rapidez de deformación, $\dot{\gamma}$, ligeramente menores a los del caso acoplado; se observa también en la gráfica que la zona de pendiente negativa sigue siendo inestable. Pero además, a diferencia del caso desacoplado, en este caso acoplado los resultados numéricos muestran que también la segunda zona de viscosidad constante es inestable, esto es cierto incluso para la concentración de 2% de CTAT.

Cuando aumentamos el valor del parámetro de acoplamiento a $C = 1 \times 10^{-5}$ y del coeficiente de difusión $D = 3.5 \times 10^{-4}$ observamos en la gráfica 3.2 que, para las curvas de esfuerzo contra rapidez de corte cuyas concentraciones son 20%, 10%, y 5% de CTAT, la zona de inicio de inestabilidad se desplaza, de manera más evidente, hacia valores menores de $\dot{\gamma}$, que los de los casos anteriores. Para estas concentraciones se mantienen la zona de inestabilidad mecánica y inestabilidad en la segunda región de viscosidad constante. Sin embargo, debe notar que para este caso, en donde $C = 1 \times 10^{-5}$ y $D = 3.5 \times 10^{-4}$, la curva de esfuerzo contra rapidez de deformación para 2% de CTAT toda

la curva es inestable, ya que la inestabilidad comienza desde la primera zona de viscosidad constante. El tipo de inestabilidad que se presenta en las regiones de pendiente positiva de la curva de esfuerzo contra deformación, es decir, en la primera y segunda zonas de viscosidad constante, es de distinta naturaleza a la mecánica (la cual es determinada por la pendiente negativa de la curva). En este caso acoplado, el valor del parámetro de acoplamiento es positivo, $C > 0$. Siguiendo el esquema de Schmitt y Lequeux, esta inestabilidad se presenta en zonas de pendiente positiva (es decir en las zonas de viscosidad constante que presenta el CTAT) y un valor positivo de C indica que la solución de CTAT, sometida a acción del flujo cortante, será menos viscosa que la inicial y por lo tanto con una mayor rapidez de deformación. Esto provoca que en las zonas de menor viscosidad las micelas gigantes tengan más movilidad y migren hacia zonas de más baja rapidez de deformación haciendo aun más viscosa esta zona y así sucesivamente. Esta inestabilidad se presentará en las zonas de pendiente positiva cuando $C \geq \frac{\eta_2 D}{\rho}$ (como se demostrará más adelante en las aproximaciones analíticas). Esta desigualdad muestra claramente cómo la inestabilidad mecánica y termodinámica están acopladas, dando lugar a una inestabilidad tipo espinodal.

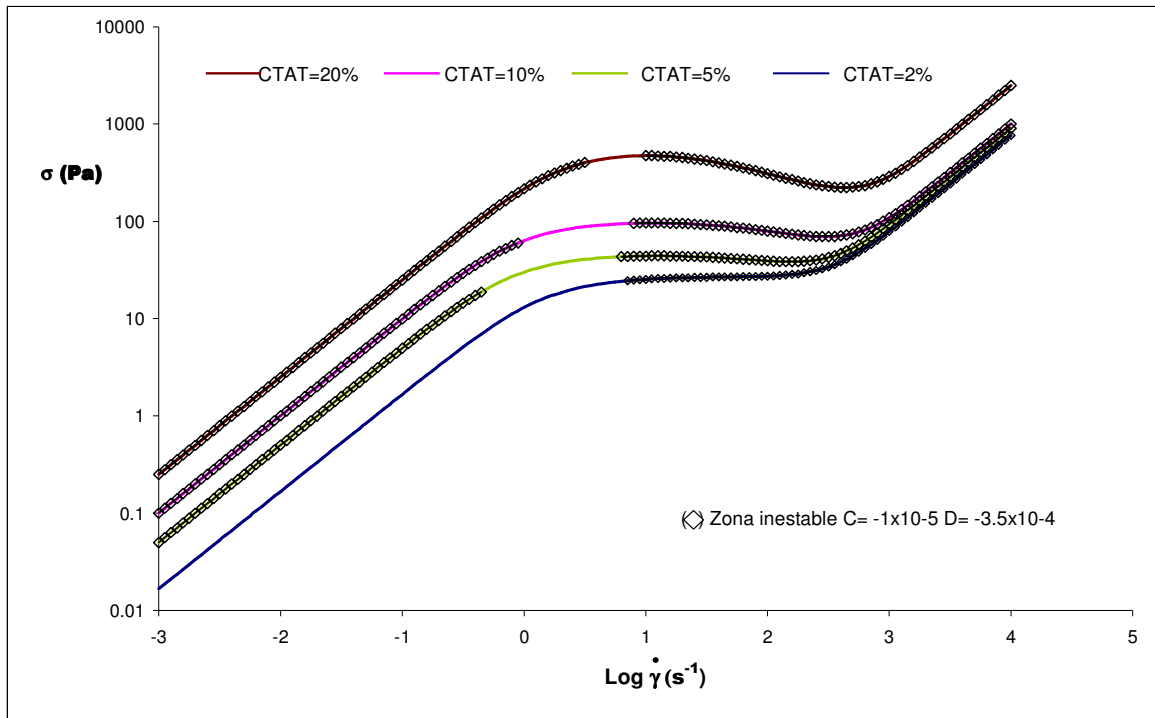
La gráfica 3.3 muestra otros dos casos acoplados en los cuales se incrementan tanto el valor del acoplamiento como el del coeficiente de difusión. Al igual que en los otros dos casos anteriores del sistema acoplado, la inestabilidad se presenta tanto en la primera y segunda zona de viscosidad constante, además en la región donde la pendiente es negativa. Como puede verse en la gráfica, al aumentar abruptamente el parámetro de acoplamiento y el de difusión, el inicio de la inestabilidad se desplaza también de manera abrupta hacia valores muy pequeños de $\dot{\gamma}$, incluso la inestabilidad se presenta desde el inicio de la curva constitutiva para las concentraciones de 10 %, 5% y 2% de CTAT. En el modelo de Fielding y Olmsted muestra este mismo desplazamiento del inicio de la inestabilidad hacia valores de rapidez de deformación muy pequeños. Sin embargo, en el trabajo de Fielding y Olmsted (2003) la inestabilidad en la segunda zona de viscosidad constante está presente sólo para algunos valores de $\dot{\gamma}$.



Gráfica 3.3. Concentraciones de CTAT de 20%, 10%, 5%, 2%. Curvas de estabilidad para el sistema acoplado (■) $C = 1 \times 10^{-3}$ y $D = 3.5 \times 10^{-2}$, (●) $C = 7.12 \times 10^{-3}$ y $D = 3.5 \times 10^{-2}$.

Finalmente, se determinó la estabilidad en las curvas constitutivas para el caso acoplado pero cuando el valor del parámetro de acoplamiento es negativo, $C < 0$. Cuando este parámetro es negativo las inestabilidades mecánica y termodinámica se desacoplan y se tienen dos casos:

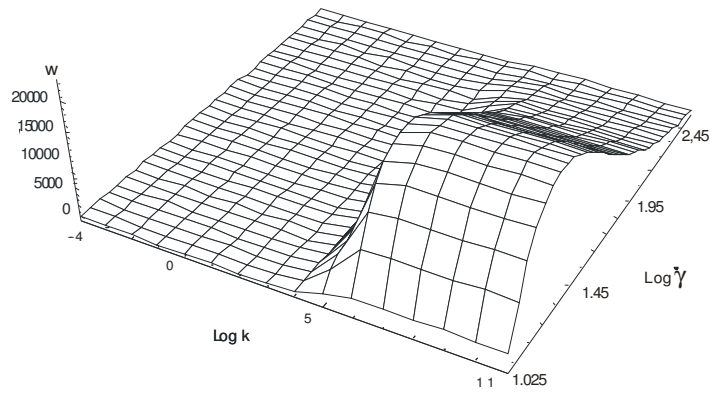
- 1) El valor del coeficiente de difusión permanece positivo, $D > 0$, en este caso los resultados numéricos muestran que la inestabilidad que predomina es la mecánica, la cual se presenta en la zona de pendiente negativa de las curvas. Entonces, la zona de inestabilidad coincide con el caso desacoplado de la gráfica 3.2.
- 2) El valor del coeficiente de difusión es negativo, $D < 0$, predomina la inestabilidad termodinámica y se presenta en la primera y segunda zonas donde la viscosidad es constante, tal y como lo muestra la gráfica 3.4.



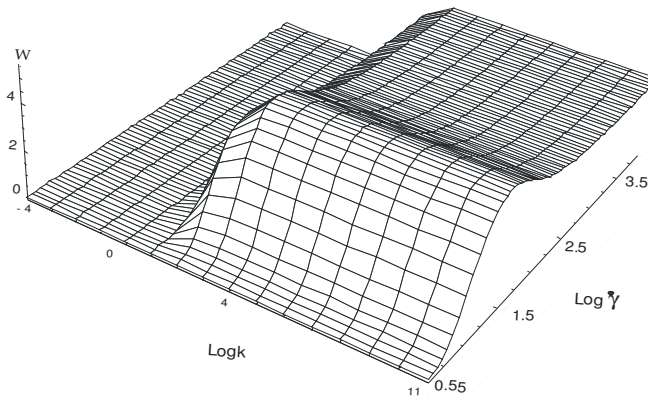
Gráfica 3.4. Concentraciones de CTAT de 20%, 10%, 5%, 2%. Curvas de estabilidad para el sistema acoplado (■) $C = 1 \times 10^{-5}$ y $D = 3.5 \times 10^{-4}$.

Relación de dispersión

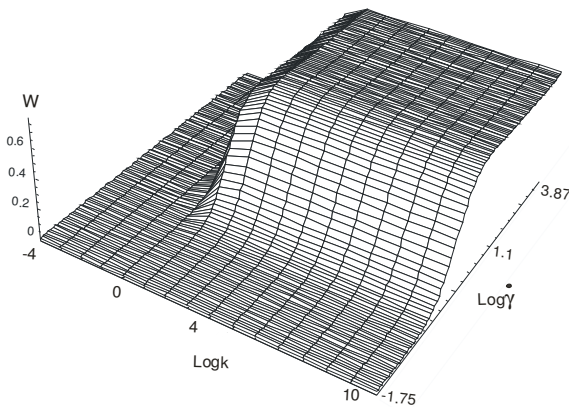
Los valores propios del polinomio característico de la ecuación de dispersión (2.63) describen el comportamiento de las fluctuaciones de concentración en el sistema. Al resolver numéricamente la ecuación 2.63 se encontró que, para cada valor de $\dot{\gamma}$ en las curvas constitutivas y para cada valor de k , sólo una de las cuatro raíces del polinomio característico era real y positiva, es decir inestable. Para el primer análisis del comportamiento de este modo inestable se tomó como ejemplo los modos inestables de la curva constitutiva al 20% de CTAT. El resultado numérico se muestra en la gráfica 3.5 para el caso desacoplado $C = 0$, y los casos acoplados con $C = 1 \times 10^{-5}$ y $C = 0.007125$ de esta concentración de CTAT.



(a) modelo no acoplado $C = 0$



(b) modelo acoplado $C = 1 \times 10^{-5}$



(c) modelo acoplado $C = 0.007125$

Gráfica 3.5. Relación de dispersión para 20 % de concentración de CTAT , dimensiones de las variables k (cm^{-1}), $\dot{\gamma}$ (s^{-1}), w (s^{-1}) . (a) Modelo no acoplado $C = 0$, (b) modelo acoplado $C = 1 \times 10^{-5}$, (c) modelo acoplado $C = 0.007125$

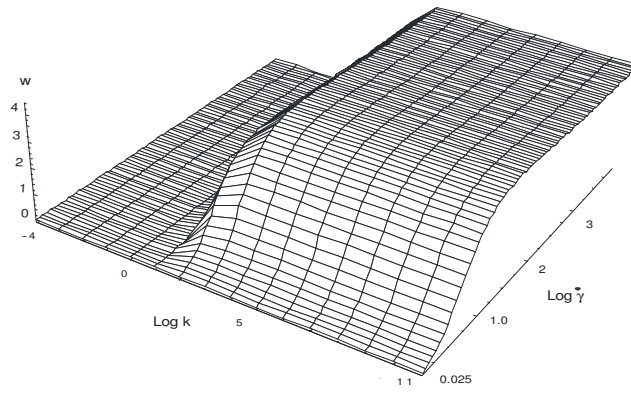
La gráfica (3.5a) muestra la dependencia del modo inestable, w , con $\text{Log } k$ y también con $\text{Log } \dot{\gamma}$ para el caso desacoplado de la curva de esfuerzo contra rapidez de deformación del CTAT al 20%. Los valores positivos de w comienzan a manifestarse cuando los valores de $\text{Log } \dot{\gamma}$ coinciden con la zona de pendiente negativa (ver gráfica 3.2 y 3.5(a)). La dependencia de w con $\text{Log } k$ muestra que el valor de “ w ” tiende a cero conforme $k \rightarrow 0$ y para valores muy grandes de k , tiende a un valor constante. Entre estos dos límites existe un crecimiento lineal de w con respecto a k^2 , conocido como régimen difusivo. Por otra parte, en esta misma gráfica, la dependencia de w con $\text{Log } \dot{\gamma}$ muestra que los modos inestables se encuentran en la zona de pendiente negativa de la curva constitutiva del CTAT al 20%. Al inicio de la zona de inestabilidad se observa que el valor de w va aumentando hasta alcanzar un máximo a un determinado valor de $\dot{\gamma}$, después del cual el valor de w va en decremento hasta ser prácticamente cero. Podemos observar que este valor de $\text{Log } \dot{\gamma}$, en donde w comienza a disminuir, corresponde al comienzo de la segunda zona de viscosidad constante en donde nuevamente el esfuerzo vuelve a aumentar (ver gráficas 3.2 y 3.5(a)), por lo cual al no estar acoplado el sistema las fluctuaciones de concentración se estabilizan debido al aumento en el esfuerzo y el sistema vuelve a ser homogéneo.

Las gráficas 3.5(b) y 3.5(c) muestran la relación de dispersión para dos de los casos acoplados. En el caso de la gráfica 3.5(b) $C = 1 \times 10^{-5}$, la dependencia de w con $\text{Log } k$ muestra un comportamiento similar al caso desacoplado ya que el valor de “ w ” tiende a cero conforme $k \rightarrow 0$ y para valores muy grandes de k , w tiende a un valor constante y entre estos dos límites existe un crecimiento lineal de w con respecto a k^2 , es decir un régimen difusivo. Sin embargo, la dependencia de w con $\text{Log } \dot{\gamma}$, en este caso acoplado, es diferente al caso desacoplado en dos sentidos. Primero, los valores $\text{Log } \dot{\gamma}$ para los cuales w comienzan a ser positiva comienzan antes de alcanzar la pendiente negativa, es decir desde la primera zona de viscosidad constante (que para el caso de 20 % de CTAT es aproximadamente $\text{Log } \dot{\gamma} = 0.55$ ver gráfica 3.2 y 3.5(b)). Segundo, al inicio la gráfica

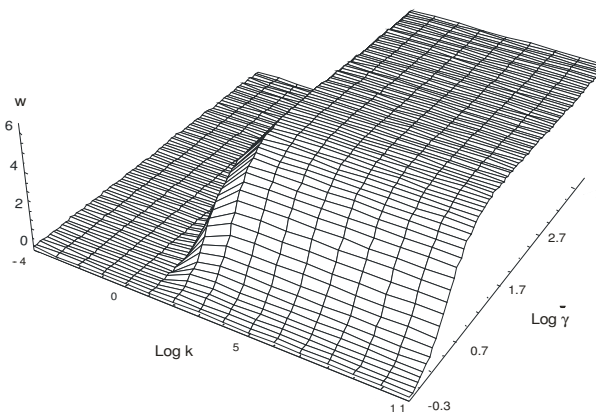
3.5(b) muestra que la dependencia de w con $\text{Log } \dot{\gamma}$ es similar a la del caso desacoplado ya que los valores de la relación de dispersión van aumentando hasta alcanzar un valor máximo y, después de este máximo, comienzan a disminuir. El decremento de w con respecto a $\text{Log } \dot{\gamma}$ se manifiesta conforme se va alcanzando el valor de $\text{Log } \dot{\gamma}$ correspondiente a la segunda zona de viscosidad constante (para el caso de 20 % de CTAT es aproximadamente $\text{Log } \dot{\gamma} = 2.45$). Sin embargo, aunque w comienza a disminuir nunca llega a ser cero sino que a un determinado valor de $\dot{\gamma}$ (aproximadamente a 2.2 s^{-1}) el valor de w permanece constante (ver gráfica 3.5(b)).

Un comportamiento similar al anterior lo tenemos en el caso del acoplamiento más alto, es decir cuando $C=0.007125$ (gráfica 3.5 (c)) en donde, a pesar de alcanzar la segunda zona de viscosidad constante el valor de w ya no disminuye. Una razón por la cual el valor de w podría no tender a cero, en esta región, es por que al estar el sistema acoplado el valor de la viscosidad en esta zona no es suficiente para estabilizar al sistema y las fluctuaciones por el acoplamiento entre el flujo y la concentración no pueden suprimirse.

Este comportamiento puede corroborarse si se observan las gráficas 3.6(a) y 3.6(b) que corresponden al caso no acoplado para el cual $C = 1 \times 10^{-5}$ pero para las concentraciones de 10 y 5 % de CTAT. Estas concentraciones corresponden a una menor viscosidad (ver gráfica 3.2) y como se puede observar en las gráficas 3.6(a) y 3.6(b) una vez que se alcanza la segunda zona en la cual la viscosidad nuevamente es constante, para cada una de las concentraciones correspondientes, el valor de w no tiende a cero, como es el caso de la concentración de 20 % de CTAT y $C = 0.007125$ (gráfica 3.5(c)).



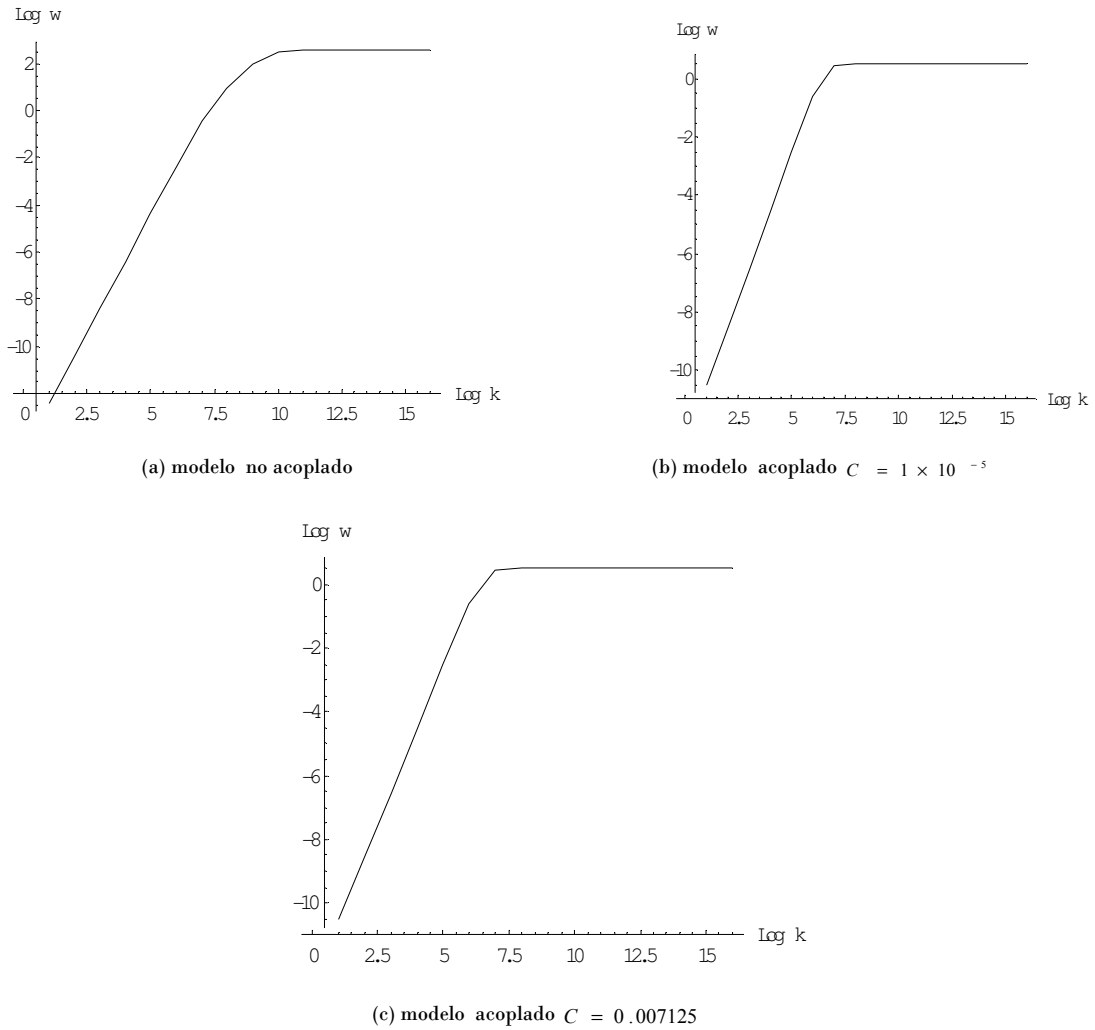
(a) CTAT 10 %



(b) CTAT 5 %

Gráfica 3.6. Relación de dispersión para 10 % y 5% de concentración de CTAT modelo acoplado $C = 1 \times 10^{-5}$, donde k (cm^{-1}), $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) y w (s^{-1}).

Finalmente, la gráfica 3.7 muestra el comportamiento difusivo de las fluctuaciones de concentración con respecto a k para una determinada rapidez de corte de los casos acoplados y desacoplado. Este comportamiento difusivo corresponde a los modos lentos de De Genes y Brochard (1977) y esta de acuerdo con los límites analíticos que se muestran en la siguiente sección.



Gráfica 3.7. Relación de dispersión para 20% de concentración de CTAT, dimensiones de las variables k (cm^{-1}) $\dot{\gamma}$ (s^{-1}). (a) $C = 0$, $\dot{\gamma} = 2.45$, (b) modelo acoplado $C = 1 \times 10^{-5}$ $\dot{\gamma} = 3.05$, (c) modelo acoplado $C = 0.007125$ $\dot{\gamma} = 1.1$.

Límites analíticos

Los resultados analíticos de la ecuación de dispersión (ecuación 2.63) se muestran en esta sección y corroboran el comportamiento de las gráficas 3.2-3.7. Como ya se mencionó, la ecuación (2.63) tiene cuatro raíces que dependen del valor del número de onda, k . Para obtener de manera analítica el tipo y las regiones de inestabilidad de este sistema utilizaremos la ecuación 2.63 y la reescribimos como:

$$w_k^4 + a_1 w_k^3 + a_2 w_k^2 + a_3 w_k + a_4 = 0 \quad (3.4)$$

donde a_i ($i=1,2,3,4$) son los coeficientes de la ecuación (2.63) y el término independiente de esta ecuación es $a_4 = \text{Det} \underline{A}$. Para resolver este polinomio de una forma aproximada, dividimos en dos partes al polinomio característico, una de altas frecuencias en donde los términos de orden w^1 y w^0 no son tomados en cuenta y otra de bajas frecuencias en donde ignoramos los términos de orden w^4 y w^3 .

Polinomio a altas frecuencias

Los resultados analíticos obtenidos para el caso de altas frecuencias y considerando los límites asintóticos $k \rightarrow 0$ y $k \rightarrow \infty$ se muestran a continuación:

$$\text{Para } k \rightarrow 0 \quad \omega_{f1} = -1/\lambda \quad (3.5)$$

$$\text{Para } k \rightarrow \infty: \quad \omega_{f2} = -(D_g + D)k^2 \quad (3.6)$$

Los valores del tiempo de relajación, λ , y los coeficientes de difusión, D , y difusión del gel, D_g , son siempre positivos entonces, los valores de w_{f1} y w_{f2} serán siempre negativos y por lo tanto, el sistema será estable. Este resultado analítico es consistente con los resultados numéricos obtenidos en la sección anterior, en donde las raíces que corresponden a estos modos siempre tuvieron parte real positiva. El resultado está también de acuerdo con los resultados obtenidos por Brochard y de Gennes (1977) en su teoría de soluciones de polímeros (el cual se comentó en el capítulo 1) en donde a altas frecuencias

y cuando $k \rightarrow 0$ se tiene un modo constante dado por el inverso del tiempo de relajación y cuando $k \rightarrow \infty$ la inestabilidad, determinada por el valor de w , tiene un crecimiento difusivo que es proporcional al cuadrado del número de onda.

Polinomio a bajas frecuencias

A bajas frecuencias ignoramos los términos de orden w^4 y w^3 y obtenemos los siguientes límites asintóticos

$$\text{Para } k \rightarrow 0: \quad \omega_{s1} = -(D + \eta_2 / \rho) k^2 \quad (3.7)$$

Pero para $k \rightarrow \infty$, el modo lento a bajas frecuencias depende del valor que tome el parámetro de acoplamiento C . Entonces, en este caso el modo lento puede obtenerse obteniendo las raíces de la siguiente ecuación:

$$a(\omega\lambda)^2 + b(\omega\lambda) + c = 0, \quad (3.8)$$

donde

$$\begin{aligned} a &= D_g (D_g + D) \\ b &= D_g (D + \eta_2 / \rho) + (D\eta_2 / \rho - C) \\ c &= D\eta_2 / \rho - C \end{aligned} \quad (3.9)$$

En el caso particular donde $C \rightarrow 0$ (no existe acoplamiento entre el flujo y la concentración), se obtiene la siguiente raíz:

$$\omega_{s2} = - \frac{\left[\left(D + \frac{\eta_2}{\rho} \right) + \frac{D}{D_g} \frac{\eta_2}{\rho} \right]}{\lambda_\tau (D + D_g)} \quad (3.10)$$

Si $D_g \gg D$ and $\eta_2 \rightarrow 0$, entonces

$$\omega_{s2} = - \frac{1}{\lambda_\tau} \frac{D}{D_g} \quad (3.11)$$

Las cuatro raíces de la ecuación de dispersión (ecuaciones 3.5, 3.6, 3.7 y 3.11) están de acuerdo con las obtenidas por Brochard y de Gennes (1977) para un gel transitorio (ecuaciones (1.6) del capítulo 1). De hecho los resultados numéricos de los dos modos lentos a bajas frecuencias se muestran en la gráfica 7 para una concentración de CTAT al 20% .

Por otra parte, el caso en donde el esfuerzo responde instantáneamente de Schmitt y Lequeux puede recobrase de la ecuación de dispersión (2.63) si el tiempo de relajación se hace tender a cero, por ejemplo:

$$k \rightarrow 0, \quad \omega_1 = -(D + \eta_2 / \rho) k^2 \quad (3.12)$$

$$k \rightarrow \infty, \quad \omega_2 = -\frac{(D\eta_2 / \rho - C) k^2}{(D + \eta_2 / \rho)} \quad (3.13)$$

Las raíces de las ecuaciones (3.12) y (3.13) obtenidas para el límite newtoniano concuerdan con el esquema de estabilidad de Schmitt y Lequeux, ya que:

- a).- Si C y D son positivos, la primera inestabilidad aparece cuando $C \geq D\eta_2 / \rho$, ya que esto hace que numerador de la ecuación 3.13 sea positivo.
- b).- Si C es negativo y D positivo, la inestabilidad aparece cuando $D + \eta_2 / \rho \leq 0$, con un valor positivo en el numerador de la ecuación (3.13). Entonces, η_2 debe tener un valor negativo indicando el inicio de la inestabilidad mecánica.
- c).- Si C y D son negativos la ecuación (3.12) marca la inestabilidad con η_2 negativa o positiva. El numerador de la ecuación (3.13) es entonces también positivo.

Caso general del valor del factor de acoplamiento C en la ecuación 3.9

Para valores de $C \neq 0$, la ecuación (3.8) toma la siguiente forma:

$$w = \frac{-\left[\left(D + \frac{\eta_2}{\rho}\right) D_g + \left(\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right)\right] \pm \sqrt{\left[\left(D + \frac{\eta_2}{\rho}\right) D_g + \left(\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right)\right]^2 - 4D_g^2 \left(\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right)}}{2D_g^2 \lambda_t} \quad (3.14)$$

Si $D_g > D$ y considerando que en el radicando el primer término es mucho mayor que el segundo, la ecuación (3.14) queda de la siguiente manera:

$$w = \frac{-\left[\left(D + \frac{\eta_2}{\rho}\right)D_g + \left(\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right)\right] \pm \left[\left(D + \frac{\eta_2}{\rho}\right)D_g + \left(\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right)\right]}{2D_g^2\lambda_\tau} \quad (3.15)$$

Tomando el caso en el que la raíz de la ecuación 3.15 no es cero

$$w = -\frac{\left[\left(D + \frac{\eta_2}{\rho}\right)D_g + \left(\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right)\right]}{D_g^2\lambda_\tau} \quad (3.16)$$

Puesto que el denominador es siempre positivo, el criterio de estabilidad estará entonces determinado por el signo del numerador que para los casos en los que éste es positivo el sistema será estable. Pero además, las inestabilidades dependen no sólo del signo del numerador sino también de sus magnitudes. Por lo cual se sugieren los siguientes casos:

$$\text{a).- } \left(\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right) < 0 \text{ y } \left(D + \frac{\eta_2}{\rho}\right) < 0 \quad (3.17)$$

$$\text{b).- } \left|D + \frac{\eta_2}{\rho}\right|D_G < \left|\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right|, \left(\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right) < 0 \quad (3.18)$$

$$\text{c).- } \left|D + \frac{\eta_2}{\rho}\right|D_G > \left|\frac{D\eta_2}{\rho} - C\right|, \left(D + \frac{\eta_2}{\rho}\right) < 0 \quad (3.19)$$

Caso 1: $C > 0, D > 0$.

Esta relación permite que C tenga un valor positivo pero con la condición de que $C > \frac{D\eta_2}{\rho}$. El término $\frac{D\eta_2}{\rho}$ significa que la concentración y el flujo están fuertemente acoplados, es decir, las fluctuaciones de concentración inducen fluctuaciones en la rapidez de deformación, y éstas a su vez amplifican las fluctuaciones de concentración. En este caso el criterio de la ecuación de desigualdad (b) es el que aplica. La inestabilidad puede ocurrir a lo largo de la curva constitutiva para valores positivos o negativos de η_2 (tal y como se muestra en los resultados numéricos de las gráficas 2 y 3). La desigualdad en (b) establece que la inestabilidad acoplada es mayor a la suma de la inestabilidad mecánica y termodinámica, lo cual sugiere que se presenta antes de que ocurra una separación espinodal o en zonas de rapidez de deformación previas a la región de pendiente negativa.

Siguiendo el criterio de Schmitt y Lequeux (1995) las bandas inducidas en la solución serán de menor viscosidad y perpendiculares al eje de la rapidez de corte.

Caso 2: $C > 0, D < 0$.

Si de manera adicional, $D > \eta_2 / \rho$, el caso (a) es el que aplica y el sistema es siempre inestable. En contraste con el análisis newtoniano, el caso (a) es diferente. La condición de C positivo y D negativo significa que la fase inducida tendrá una menor viscosidad que la inicial y el sistema será inestable.

Case 3: $C < 0, D > 0$.

En el caso (c), la inestabilidad mecánica y termodinámica se desacoplan, dominando sobre la inestabilidad $\frac{D\eta_2}{\rho}$ y ocurren por separado. En este caso en particular, para que ocurra la inestabilidad, es necesario que $\frac{\eta_2}{\rho} > D$ y que $\frac{\eta_2}{\rho}$ sea negativa. Entonces, la inestabilidad será puramente mecánica (a lo largo de la pendiente negativa de la curva constitutiva).

Case 4: $C < 0, D < 0$.

Aquí (c) aplica de nuevo. La inestabilidad ocurre cuando $D > \frac{\eta_2}{\rho}$, y será termodinámica. Entonces, ya que el desacoplamiento coincide con la inestabilidad termodinámica y ésta se posiciona en el plano normal a la dirección de la vorticidad, entonces se genera lo que se conoce como la vorticidad bandeada, como fue encontrado por Fischer Wheeler y Fuller (2002). Nuevamente, tomando en cuenta el esquema de de Gennes-Brochard (1977), el pico que corresponde a la formación de estructura está ausente. En su lugar, el modelo predice una región metaestable donde existe la formación de un gel transitorio.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo, el análisis de inestabilidad generado por el acoplamiento entre el flujo y la concentración en un sistema de micelas gigantes se lleva a cabo utilizando el modelo BMP, el cual consiste en un conjunto de relaciones constitutivas derivadas del formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida. El modelo generalizado BMP permite acoplar la ecuación constitutiva del esfuerzo, la ecuación de difusión de masa y la ecuación para la evolución del parámetro de estructura, que se relaciona con la fluidez. Al acoplamiento entre la ecuación de la concentración y la de la cantidad de movimiento se suma la suposición de que el potencial químico es función tanto de la concentración como del gradiente de velocidades. Entonces, bajo estos términos, el modelo BMP permite generalizar el modelo de Schmitt y Lequeux (1995), ya que incluye el tiempo de relajación del esfuerzo y el coeficiente de difusión del gel transitorio. Esto permite analizar la estabilidad de aquellos sistemas en los cuales el tiempo de relajación del esfuerzo es importante.

Por otra parte, en este trabajo también fue obtenido el factor de estructura. Este factor de estructura se obtiene en el plano formado por la velocidad y el gradiente de velocidades. De manera particular, la aproximación adiabática de Helfand-Fredrickson se recupera de nuestra versión generalizada del modelo BMP cuando el número de onda es pequeño. Este factor de estructura describe un pico cuando el tiempo característico de la relajación del esfuerzo se vuelve comparable con el mecanismo difusivo a bajos números de onda. Para altos números de onda, este factor de estructura depende de la magnitud de k y es consistente con el modelo de dos fluidos desarrollado por Milner (1993). Por otra parte, cuando en el modelo BMP generalizado se considera que el flujo se suspende, la relajación del factor de estructura nos lleva a la relación de dispersión de la teoría de Brochard y de Gennes (1977) de un gel transitorio.

De manera adicional, si se permite que existan fluctuaciones en la velocidad y en la concentración en el plano formado por el gradiente de velocidad y la vorticidad, se generaliza el modelo de Schmitt y Lequeux., en el cual, al considerar la dependencia de la relación de dispersión con el número de onda, es posible predecir que la relación de dispersión no tiende a cero para valores altos del número de onda, mientras que la dependencia de la relación de dispersión con la rapidez de deformación muestra que el modo inestable tenderá a ser constante para valores moderados de la rapidez de corte. En este último caso es posible recuperar el modelo de Schmitt y Lequeux cuando el coeficiente

de difusión del gel y el tiempo de relajación del esfuerzo tienden a cero.

El hecho de que el modelo de Brochard-De Gennes para el gel transitorio sea recobrado en el caso no acoplado del modelo BMP (ver las cuatro raíces de la ecuación de dispersión para el caso desacoplado $C = 0$) está de acuerdo con los resultados experimentales. Por ejemplo, Fischer Wheeler y Fuller (2002) observaron que se forman estructuras transitorias las cuales inducen bandas de fluido que son normales al eje de la vorticidad. Estas estructuras transitorias, que están dentro de la región en la que la viscosidad aumenta conocida como región de engrosamiento o “shear thickening region”, corresponden a la separación espinodal del modelo de Schmitt y Lequeux para el caso en el que C y D son negativos.

Por otra parte, los resultados numéricos muestran que en ausencia del acoplamiento entre el flujo y la concentración, la inestabilidad es puramente mecánica y la zona inestable se localiza alrededor de la región de pendientes negativas en las curvas constitutivas del esfuerzo, tal y como se esperaba. Sin embargo, cuando el acoplamiento entre el flujo y la concentración está presente en el sistema, surgen tres tipos de inestabilidades. Además de la inestabilidad puramente mecánica a lo largo de la pendiente negativa de la curva de esfuerzo contra rapidez de deformación, la otra inestabilidad ocurre cuando el esfuerzo se incrementa con la rapidez de corte (primera y segunda zonas de viscosidad constante). En este caso existe un proceso de mutua generación entre las fluctuaciones de concentración y las fluctuaciones de la rapidez de corte, lo cual genera a su vez un aumento en las fluctuaciones de concentración. Como consecuencia la solución sometida a la deformación cortante es menos viscosa que la inicial y la estructura bandeada que se forma es perpendicular al gradiente de velocidades. Además, el modelo presentado en esta tesis predice que toda la segunda región de viscosidad constante es inestable, a diferencia del modelo de Fielding y Olmsted (2003) en el cual se predicen inestabilidades en una pequeña región de esta segunda zona.

Finalmente, la otra inestabilidad se presenta cuando $C < 0$ y , $D < 0$ en regiones de alta viscosidad. En este caso las bandas formadas en el sistema serán perpendiculares a la dirección de la vorticidad. Entonces, el análisis de inestabilidad expuesto aquí tiene los ingredientes para predecir los patrones de inestabilidad que se presentan, como lo muestra Fisher, Wheeler y Fuller (2002), en una solución en la cual presente una región de engrosamiento.

Apéndice

θ	Ángulo de dispersión
c	Concentración
D	Coefficiente de difusión
D_g	Coefficiente de difusión del gel
k_0	Constante cinética el rompimiento de estructura
ρ	Densidad del fluido
$\frac{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}}$	Derivada convectiva covariante del tensor de esfuerzos
$\frac{\nabla}{\underline{\underline{J}}}$	Derivada convectiva del flux de masa
Z	Doble divergencia del esfuerzo
C	Factor de acoplamiento
S	Factor de estructura
w	Frecuencia
\underline{J}	Flux de masa
φ	Fluidez
φ_0	Fluidez a baja rapidez de deformación
φ_∞	Fluidez a alta rapidez de deformación
G_0	Modulo elástico
$\underline{\underline{A}}$	Matriz de estabilidad
k	Número de onda
p	Presión hidrostática
ϑ	Parámetro de la intensidad de bandeo
$\zeta^o = \frac{\varphi}{\varphi_0}$	Parámetro de estructura relacionado con la fluidez
ℓ_0 y ℓ_1	Parámetros fenomenológicos

ℓ_2 y β_0	Parámetros fenomenológicos
μ	Potencial químico
$\dot{\gamma}$	Rapidez de corte
μ_{02}	Segundo invariante del tensor rapidez de deformación
$\underline{\underline{L}}$	Tensor rapidez de deformación
$\underline{\underline{\sigma}}$	Tensor de esfuerzos
τ_1	Tiempo de relajación del flux de masa
λ	Tiempo de reestructuración de la micela
\underline{v}	Velocidad macroscópica del fluido
η	Viscosidad de la solución
η^*	Viscosidad compleja
\underline{k}	Vector de onda
\underline{y}	Vector columna de variables dependientes

Bibliografía

- [1] Helfand, E., and Fredrickson, G. H., Phys. Rev. Lett. **62**, 2468 (1989)
- [2] Onuki, A., and Kawasaki, K., Ann. Phys. **121**, 456 (1979)
- [3] Doi, M., and Onuki, A., J. Phys. II **2**, 1631-1656 (1992)
- [4] Milner, S.T., Phys. Rev. Lett. **66**, 1477-1480 (1991)
- [5] Milner, S.T., Phys. Rev. E. **48**, 3674-3691 (1993)
- [6] Brochard, F. de Gennes, P. G., Macromolecules **10**, 1157-1161 (1977)
- [7] Porte, G. Berret, J. F. and Harden, J. L., J. Phys, II **7**, 459-472 (1997)
- [8] V. Schmitt, F. Lequeux, Phys. Rev. E **52**, 4 (1995)
- [9] O. Manero, J.H. Pérez-López , J.I. Escalante, J.E. Puig, F. Bautista, J. Non-Newtonian Fluid Mech. **146**, 22–29 (2007)
- [10] O. Manero and R. F. Rodríguez, Journal of Non-Equilib. Thermodyn., **24**, 2,1999
- [11] X-L Wu, D. J. Pine and P. K. Dixon, Phys. Rev. Lett., **66**, 18, 1991.
- [12] S. M. Fielding and P. D. Olmsted, Phys. Rev. E, **68**, 2003.
- [13] Janet Lai and Gerald G. Fuller, Polymer Physics, **32**,1994.
- [14] Jan W. van Egmon, E. Werner and Gerald G. Fuller, J. Chem. Phys., **96**, 10, 1992
- [15] L. F. del Castillo, M. Criado-Sancho, D. Jou, Polymer, **41**, 2000
- [16] D. Jou, M. Criado-Sancho, J. Casas Vázquez, Polymer, **43**, 2002
- [17] S. M. Fielding and P. D. Olmsted, Phys. Rev. E, **96**, 2006
- [18] Wu, Y. / Zinchenko, A.Z. / Davis, R.H. , Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **102** (2), p.281-298, Feb 2002.
- [19] The Structure and Rheology of Complex Fluids, Ronald G. Larson, Oxford University Press, 1999
- [20] Rheology Principles, Measurement, and Applications, Christopher W. Macosko Wiley-VCH, 1994
- [21] An Introduction to Rheology, H. A. Barnes and J. F. Hutton, Elsevier, 1989
- [22] F. Bautista, J. F. A. Soltero, E. R. Macias, J. E. Puig, and O. Manero, J. Phys. Chem. B, **106**, (2002)
- [23] J. F. A. Soltero and J. E. Puig, Langmuir, **12** 1996

- [24] J. F. A. Soltero F. Bautista and J. E. Puig, *Langmuir*, 15, 1999
- [25] J. I. Escalante, E. R. Macias, F. Bautista, J. H. Pérez López, J. F. A. Soltero and J. E. Puig, *Langmuir*, 2003
- [26] M. E. Cates, *J. Phys. Chem.*, 94,371,(1990)
- [27] M. Jonson and D. Segalman, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2, 255 (1977)
- [28] F. Bautista, J. M. de Santos, J. E. Puig, O. Manero, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 80, 93, 1999
- [29] F. Bautista, J. F. A. Soltero, E. R. Macías, and J. E. Puig, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 13018-13026 (2002)
- [30] R. G. Larson, *Rheol. Acta*, 31, 497 (1992)
- [31] Elizabeth K. Wheeler, Peter Fischer, Gerald G. Fuller, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 75, 1998.
- [32] Peter Fischer, Elizabeth K. Wheeler, Gerald G. Fuller, *Rheol. Acta* , 41, 2002.
- [33] X. L Wu, D. J. Pine and P. K. Dixon, *Phys. Rev. Lett.*, 66, 18, 1991
- [34] Jan W. van Egmon, Douglas E. Werner, and Gerald G. Fuller, *J. Chem. Phys.*, 96,1992
- [35] P. K. Dixon, D. J. Pine and X-L Wu, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 14 1992
- [36] R. Makhloufi, J.P. Decruppe, A. Aitali, and R. Cressely, *Europhys. Lett.*, 32, 1995
- [37] J.P. Decruppe, E. Cappelaere, and R. Cressely, *J. Phys. II*, 7, 1997.
- [38] J.F. Berret, G. Porte, and J.P. Decruppe, *Phys. Rev. E*, 55, 1997.
- [39] E. Fischer and P.T. Callaghan, *Phys. Rev. E*, 64, 2001.
- [40] E. Fischer and P.T. Callaghan, *Europhys. Lett.* 50, 2000.
- [41] D. Jou, M. Criado-Sancho, L. F. del Castillo, J. Casas Vázquez, *Polymer*, 42, 2001
- [42] Walter Richtering, *Corrent Opinion in Colloid and interface Science*, 6, 446 (2001)
- [43] O. Manero, R. F. Rodríguez, *Non-Equilib. Thermodyn.*, 24, 1999
- [44] Wu. X. L., Pine, D. J. and Dixon, P. K., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2408-2411 (1991)
- [45] Adam, M., and Delsanti, M., *Macromoleculares* 18, 1760, 1985
- [46] Kadoma, I. A., and van Egmond, *Langmuir* 13, 4551-4561 (1997)

- [47] Turner, M. S., and Cates, M. E., *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 3719 (1992)
- [48] *Ecuaciones Diferenciales*, Robert L. Borrelli y Courtney S. Coleman, Oxford, 2005
- [49] M. E. Cates, *Macromolecules*, **20**, 2289, (1987)
- [50] Fischer, P., Wheeler K. E., Fuller G., *Rheol. Acta* **41**, 35-44 (2002)