

00579
3
2ej



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL FLUJO DE SOLUCIONES CONCENTRADAS
DE POLIELECTROLITOS

T E S I S

ANGEL ENRIQUE CHAVEZ CASTELLANOS

MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

1987

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN.

El modelo que describe el comportamiento en flujo de soluciones poliméricas diluidas, con un factor de fricción dependiente de la conformación, es modificado con la inclusión de características anisotrópicas, ineficiencia en la deformación y fuerzas coulómbicas repulsivas localizadas en sus extremos, para simular el comportamiento reológico de soluciones de polielectrólitos diluidas y concentradas en un flujo general bidimensional.

Las propiedades reológicas se investigan en flujos cortantes e hiperbólicos. Se presentan resultados de las propiedades mencionadas y de cambios en las configuraciones de las macromoléculas en flujos estacionarios y transitorios.

La información obtenida del modelo propuesto, indica que éste es capaz de describir adecuadamente los datos experimentales disponibles.

SUMMARY.

The dumbbell model for dilute polymer solutions with a conformation dependent friction factor is modified to include anisotropic characteristics, strain-inefficiency and a Coulombic repulsive force placed on the two beads, for simulating the rheological behavior of dilute and concentrated polyelectrolyte solutions in a general two-dimensional-flow.

Rheological properties are investigated in shear and hyperbolic flows. Results for the foregoing properties and for configuration changes in macromolecules are presented in steady and transient flows.

Information obtained from the model shows that this enables to describe correctly the available experimental data.

CONTENIDO.

1. INTRODUCCION.	1
2. CONCEPTOS BASICOS.	4
2.1. FLUJOS CORTANTES.	6
2.2. FLUJOS ELONGACIONALES.	11
2.3. FLUJO GENERAL BIDIMENSIONAL.	14
2.4. PROPIEDADES DE FLUJO.	16
2.5. BIRREFRINGENCIA.	19
3. DESARROLLO TEORICO.	23
3.1. FUERZA DE FRICCION HIDRODINAMICA.	25
3.2. FUERZA DEL CONECTOR.	30
3.3. FUERZA BROWNIANA.	32
3.4. FUERZA COULOMBICA.	34
3.5. DESARROLLO DEL MODELO COMPLETO.	34
3.5.1. SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES.	37
3.5.2. VECTOR DE CONFIGURACION INICIAL.	40
3.5.3. SOLUCION AL ESTADO ESTACIONARIO.	41
3.5.4. MAGNITUD DEL GRADIENTE DE VELOCIDADES.	42
3.6. CASOS PARTICULARES.	42
4. RESULTADOS.	69
4.1. MACROMOLECULAS SIN CARGAS.	73
4.1.1. REGIMEN ESTACIONARIO.	74
4.1.2. REGIMEN TRANSITORIO.	77

4.2. POLIELECTROLITOS.	79
4.2.1. REGIMEN ESTACIONARIO.	79
4.2.2. REGIMEN TRANSITORIO.	82
4.2.3. INTRODUCCION DEL FACTOR DE EXPANSION EN EL COEFICIENTE DE FRICCION.	84
4.3. SOLUCIONES CONCENTRADAS DE POLIELECTROLITOS.	86
4.3.1. REGIMEN ESTACIONARIO.	87
4.3.2. REGIMEN TRANSITORIO.	89
5. CONCLUSIONES.	91
6. REFERENCIAS.	93
7. RELACION DE FIGURAS.	96
8. DERIVACION DE LA ECUACION DE DIFUSION.	169
9. METODO DE CALCULO.	175

1. INTRODUCCION.

Los modelos moleculares que se han propuesto para el estudio de macromoléculas en solución son abundantes (4,5)[†]; sin embargo existe uno que, no obstante su sencillez resultante de no considerar la naturaleza química ni estructural de las macromoléculas reales, hace posible la descripción cualitativa de fenómenos de flujo de soluciones poliméricas.

Es debido a la abstracta concepción del modelo de "mancuernas", cuyo análisis se reduce al estudio de los cambios de una sola variable conocida como "vector de configuración", lo que le hace poseer la capacidad de orientación y de extensión para representar transiciones de configuraciones macromoleculares (de forma de ovillo a otras completamente extendidas), que se presentan en múltiples situaciones de flujo. Aunque se trata de un modelo sencillo, su éxito radica en la facilidad de incorporación de otros fenómenos que influyen significativamente en el comportamiento de las especies químicas, tales como son las fuerzas intra e intermoleculares y las hidrodinámicas.

Los resultados de los trabajos que bajo este enfoque

[†] Las referencias numeradas aparecen en la sección correspondiente.

se han publicado son muy alentadores porque reproducen convenientemente, de manera cualitativa, algunos datos experimentales y representan el mejor fundamento para establecer los objetivos de esta obra:

- 1.- Predecir el comportamiento en flujo de macromoléculas con estructuras ionicables, en un amplio intervalo de concentraciones.
- 2.- Estudiar las variaciones conformacionales de las macromoléculas con respecto al grado de rigidez o flexibilidad molecular.
- 3.- Desarrollar un modelo que proporcione cualitativamente la descripción y las manifestaciones macroscópicas de soluciones poliméricas, en varios tipos de flujos.

Para lograr lo anterior se utilizan los siguientes modelos dinámicos que sobre volúmenes en solución se han publicado:

- a) Modelos que asignan características isotrópicas o anisotrópicas a las macromoléculas en flujo.
- b) Modelos de moléculas de alto peso molecular con cargas eléctricas e isotrópicas.

De la conjunción de dichos modelos se desarrolla y propone otro que, no sólo engloba los anteriores sino que con ciertas modificaciones, es capaz de describir el comportamiento de soluciones de concentraciones elevadas.

La referencia a sistemas concentrados debe interpretarse en el sentido de que los movimientos de las macromolé-

culas están restringidos por sus vecinas, es decir, existen entrecruzamientos entre polímeros que producen interacciones de importancia, pero sin llegar a ocurrir transiciones nemáticas (sección 3.6.5). En este nivel de concentraciones pueden utilizarse métodos y resultados de las teorías de soluciones diluidas (3). Lo anterior justifica el amplio desarrollo, previo al tratamiento de soluciones concentradas, que se hace y sin el cual la explicación de los resultados no sería manifiesta.

Todo el desarrollo que se presentará y la totalidad de los resultados, se refieren a sistemas poliméricos monodispersos, debido a que el aspecto cualitativo representa el interés principal y es una forma de conservar la generalidad y sencillez del modelo; sin embargo es conveniente aclarar que existen investigaciones en las que se han incluido distribuciones de pesos moleculares para hacer comparaciones con sistemas específicos (16).

2. CONCEPTOS BASICOS.

La diferencia existente entre la mecánica de fluidos no poliméricos y la de los fluidos poliméricos queda demostrada, de manera cualitativa, al observar fenómenos que no se manifiestan en los primeros; mientras que en los segundos adquieren apariencia de espectacularidad, algunos de ellos son:

- a) Dependencia de la viscosidad de la rapidez de corte.
- b) Efecto Weissenberg.
- c) Hinchazón del material a la salida de conductos.
- d) Tendencia a recuperar las dimensiones originales después de la aplicación de esfuerzos.
- e) Fenómeno de Toms.

Todos estos comportamientos, que en un principio fueron catalogados como anómalos, son producto de los cambios en los arreglos estructurales de los sistemas poliméricos. En un caso particular, limitándonos al estudio de soluciones poliméricas, éstas, aun en reposo, adquieren un sinnúmero de configuraciones; entendiéndose por configuración el arreglo geométrico instantáneo que posee una macromolécula.

Si al fluido se le aplica algún esfuerzo, las moléculas suspendidas en el disolvente son forzadas a cambiar sus

formas y su distribución de configuraciones se modifica; en suma, las moléculas tienden a orientarse hacia una dirección específica. Los cambios configuracionales producen modificaciones en las propiedades reológicas de la solución, evidenciando la dependencia de éstas de las deformaciones. En otras palabras, las constantes materiales que satisfactoriamente servían para la descripción de fluidos newtonianos, son incapaces de caracterizar líquidos poliméricos.

En el caso de soluciones concentradas y polímeros fundidos, el comportamiento reológico está regido por interacciones muy fuertes entre las moléculas. Sin embargo, los puntos donde ocurren las interacciones no son estáticos, cambian de lugar durante la deformación del material; aparecen y desaparecen en diferentes sitios, dando lugar a uniones físicas o entrecruzamientos temporales.

Como consecuencia del complicado comportamiento de los líquidos con componentes macromoleculares, se presenta la necesidad de introducir nuevas propiedades que sirvan para caracterizarlos, tanto teórica como experimentalmente; estas propiedades se definen en términos de las respuestas de los fluidos a deformaciones específicas y bien conocidas.

Una cualidad adicional que trae mayores dificultades al estudiar estas sustancias, es que sus respuestas dependen

de cómo han sido deformadas anteriormente (materiales con memoria), igualmente, pueden efectuarse análisis sometién^{do}las a deformaciones periódicas que desembocan en el tratamiento de variables dependientes de factores frecuenciales. En resumen, las funciones materiales, como se conoce a estas nuevas propiedades, dependen de la rapidez y tipo de deformación, de la frecuencia y del tiempo y proporcionan diversos medios de caracterización reológica en diferentes tipos de flujos estacionarios y transitorios.

A causa de que la mayoría de los flujos son complejos desde el punto de vista geométrico y por limitaciones experimentales, se utilizan sistemas de flujo simples que sirven para representar aquellos que tengan importancia en el laboratorio y en el campo industrial. Los dos flujos que comúnmente se emplean son: flujo cortante y flujo elongacional.

2.1. FLUJOS CORTANTES.

Un flujo cortante simple estacionario puede representarse como aquel que se genera entre dos placas paralelas, estando la superior en movimiento con cierta velocidad (Fig. 2.1).

El perfil de velocidades está dado por:

$$v_x = \dot{\gamma} y, \quad v_y = v_z = 0$$

siendo $\dot{\gamma}$ la rapidez de deformación.

El movimiento del fluido se caracteriza por los desplazamientos de sus planos materiales que conservan su composición y la distancia entre ellos. Como se trata de un flujo homogéneo, la deformación es independiente de la posición y de la medida del elemento material, esto significa que la rapidez de deformación es igual a la velocidad relativa entre dos capas de fluido dividida entre la distancia que las separa, pudiéndose escribir en términos de variables macroscópicas.

$$\dot{\gamma} = \frac{v_0}{H} \quad (2.1)$$

En coordenadas cartesianas, el tensor gradiente de velocidades tiene la siguiente forma:

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

y el tensor rapidez de deformación:

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

En un flujo viscométrico como éste, pueden definirse tres funciones materiales: función viscosidad y primer y segun

do coeficientes de esfuerzos normales. Su definición en coordenadas cartesianas es la siguiente (los τ_{ij} son los componentes del tensor de esfuerzos):

$$\text{Función viscosidad: } \eta = \tau_{xy} / \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

Primer coeficiente de esfuerzos normales:

$$\Psi_1 = (\tau_{xx} - \tau_{yy}) / \dot{\gamma}^2 \quad (2.5)$$

Segundo coeficiente de esfuerzos normales:

$$\Psi_2 = (\tau_{yy} - \tau_{zz}) / \dot{\gamma}^2 \quad (2.6)$$

Si se trata de un fluido newtoniano, la función viscosidad es constante y los coeficientes de esfuerzos normales son nulos.

Estas tres funciones reciben el nombre de funciones viscométricas, porque determinan completamente el estado de esfuerzos en un flujo cortante y es demostrable que son funciones pares de la rapidez de deformación (4).

La viscosidad de líquidos poliméricos es una función de la rapidez de corte, ya que al variar ésta, se producen cambios en la estructura interna de las soluciones. Cuando se representan gráficamente, en coordenadas logarítmicas, viscosidad contra la rapidez de deformación, se encuentra que a $\dot{\gamma}$ pequeñas la función tiende a un valor constante η_0 , conocido como "viscosidad a cero rapidez de deformación". En líquidos pseudoplásticos, que son los más conocidos, a mayores $\dot{\gamma}$ aparece

una región lineal denominada "región de la ley de la potencia" y a $\dot{\gamma}$ muy grandes se observa nuevamente independencia de esta variable, representándose por η_{∞} , "viscosidad a rapidez de corte infinita".

Se ha encontrado que el primer coeficiente de esfuerzos normales es positivo y presenta las dos primeras regiones de la función anterior, es decir: $\Psi_{1,0}$ y una región ley de la potencia posterior, con la peculiaridad de que a bajas $\dot{\gamma}$ es proporcional al cuadrado de esta cantidad.

El segundo coeficiente de esfuerzos normales es el menos conocido, existe incertidumbre en su signo aunque se considera negativo y del orden del 10% del primer coeficiente; parece ser que también existe una región lineal como las indicadas para η y Ψ , pero los valores extremos $\Psi_{1,0}$ y $\Psi_{2,0}$ no se han encontrado.

Como se mencionó con anterioridad, las respuestas en experimentos transitorios son específicas del tipo de fluido y proporcionan otra forma de caracterización reológica, dando lugar a otras funciones materiales diferentes a las primeras. Entre los experimentos a régimen no estacionario están aquellos conocidos como "crecimiento de esfuerzos al inicio de un flujo cortante estacionario", cuya representación muy simplificada se presenta en la figura 2.2.

El fluido se encuentra en reposo para $t < 0$, de modo

que no existen esfuerzos al iniciarse el flujo a $t=0$; en ese mismo instante se aplica un gradiente de velocidades denotado por $\dot{\gamma}_0$.

El objeto de este experimento es observar el cambio del esfuerzo con el tiempo, al aproximarse a su valor a régimen permanente.

Funciones materiales:

$$\sigma_{xy} = \eta^+(t, \dot{\gamma}_0) \dot{\gamma}_0 \quad (2.7)$$

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \Psi_1^+(t, \dot{\gamma}_0) \dot{\gamma}_0^2 \quad (2.8)$$

$$\sigma_{yy} - \sigma_{zz} = \Psi_2^+(t, \dot{\gamma}_0) \dot{\gamma}_0^2 \quad (2.9)$$

La cualidad más importante en este tipo de experimentos, es la aparición de un valor máximo en las funciones antes de alcanzar el régimen estacionario. Puntos importantes que deben tomarse en cuenta son: magnitud del máximo, tiempo en el que se alcanza y el valor al estado estacionario.

Cualitativamente se encuentra que sólo para muy pequeños valores de $\dot{\gamma}_0$, el esfuerzo cortante se aproxima en forma monotónica a su valor final.

Para grandes $\dot{\gamma}_0$, η^+ alcanza un máximo y posteriormente tiende a su valor estacionario; pueden presentarse oscilaciones alrededor de $\eta(\dot{\gamma}_0)$. El tiempo en el que aparece el máximo disminuye al aumentar el valor del gradiente de veloci-

dades.

La misma dependencia se nota para la primera diferencia de esfuerzos normales. Al comparar datos de N_1 y viscosidad, se observa que la cantidad Ψ_1^+/Ψ_1 , se incrementa más lentamente que η^+/η , alcanzando su primer máximo en un tiempo posterior y su magnitud es menor.

2.2. FLUJOS ELONGACIONALES.

Cinamáticamente pueden definirse mediante un gradiente de velocidades expresado como:

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \dot{\underline{\underline{\epsilon}}} \begin{pmatrix} \nu_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \nu_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \nu_{33} \end{pmatrix}$$

$\dot{\underline{\underline{\epsilon}}}$ es la rapidez de extensión principal o rapidez de elongación y puede ser función del tiempo.

Por condición de incompresibilidad, se requiere que $\sum \nu_{\lambda\lambda} = 0$, lo que permite relaciones entre los componentes de la traza del tensor y diferentes categorías de estos flujos:

- a) Flujos elongacionales uniaxiales: $\nu_{11} = 2, \nu_{22} = \nu_{33} = -1$
- b) Flujos elongacionales biaxiales: $\nu_{11} = 1, \nu_{22} = \nu_{33} = -1/2$
- c) Flujos extensionales planares: $\nu_{11} = 1, \nu_{22} = -1, \nu_{33} = 0$

El primero de ellos se aproxima en el proceso de alargar un filamento de fluido, al aplicar fuerzas en sus extremos; como el flujo es axialmente simétrico, el tensor de esfuerzos también lo es, con $\tau_{22} = \tau_{33}$.

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{pmatrix}$$

así que existe solamente una diferencia de esfuerzos normales, definiéndose una función material, con unidades de viscosidad, del modo siguiente:

$$\eta'(\dot{\epsilon}) = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{\dot{\epsilon}} \quad (2.10)$$

y conocida como viscosidad extensional.

Si se define la deformación ϵ , como el logaritmo del cociente de la longitud final del elemento del fluido (L) entre la longitud original del mismo (L_0), la rapidez de elongación es

$$\dot{\epsilon} = \frac{d \ln L}{dt} \quad (2.11)$$

La longitud final puede considerarse como la distancia entre dos puntos materiales, medidos en la dirección del alargamiento. Integrando:

$$L(t) = L_0 e^{\dot{\epsilon}t} \quad (2.12)$$

Lo anterior significa que la separación entre puntos materiales varía exponencialmente con el tiempo, en contraposición a lo que sucede en flujos cortantes donde la separación entre puntos materiales es proporcional a la duración del corte. La tendencia para producir orientaciones de las macromoléculas es mayor en flujos elongacionales.

En los flujos biaxiales se producen orientaciones en el plano perpendicular al eje de simetría. El flujo extensional planar, se puede simular en un dispositivo de cilindros rotatorios.

Si se trata de flujos elongacionales a régimen no estacionario, se define la viscosidad extensional como

$$\sigma_{33} - \sigma_{11} = -\eta^+(t, \dot{\epsilon}_0) \dot{\epsilon}_0 \quad (2.13)$$

La característica más sobresaliente para esta clase de flujo, radica en que aparentemente no se alcanzan valores al estado estacionario, incluso a valores muy bajos de velocidades de elongación (4).

2.3. FLUJO GENERAL BIDIMENSIONAL.

Un flujo lineal bidimensional general está representado por la siguiente expresión:

$$\underline{v} = \underline{\Gamma} \cdot \underline{r} \quad (2.14)$$

en la que el tensor gradiente de velocidades es (17):

$$\underline{\Gamma} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

El tipo de flujo bidimensional depende de la magnitud del parámetro λ .

La importancia fundamental de considerar esta clase de flujo se debe a que es posible obtenerlo experimentalmente en un dispositivo de dos o cuatro cilindros rotatorios o aparato de Taylor, el cual consiste de cuatro cilindros, cuyos respectivos centros forman un cuadrado (Fig. 2.3).

El parámetro del tipo de flujo λ , es determinado por las velocidades de rotación del par de cilindros 1 y 3 con respecto a las de los restantes, utilizando varias combinaciones de diámetros y de separaciones entre ellos. Cuando $\lambda = 1$, el flujo es extensional (también llamado hiperbólico) y conforme λ disminuye se añade vorticidad hasta alcanzar el valor de menos uno, en el que el flujo es rotacional; el caso de flujo

cortante se obtiene cuando $\lambda = 0$.

Este sistema experimental posee flexibilidad para simular gran variedad de flujos bidimensionales, es muy útil en la investigación de propiedades de soluciones poliméricas. Los detalles de su constitución y funcionamiento pueden encontrarse minuciosamente explicados en otras publicaciones (16, 18, 25), sin embargo es importante hacer notar que, por cuestiones de operación su mecanismo óptico gira 45° y el tensor gradiente de velocidades sufre modificaciones que alteran sus componentes, siendo así como aparece y se emplea usualmente.

La matriz de transformación que representa una rotación alrededor del eje OZ es (1):

$$\underline{\underline{Q}} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta & 0 \\ -\text{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

para un ángulo de 45° :

$$\underline{\underline{Q}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

y por la regla de transformación de tensores de segundo orden indiferentes (32):

$$\underline{\underline{\gamma}} = \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{\Gamma}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \quad (2.18)$$

Sustituyendo (2.15) y (2.17) y efectuando el producto:

$$\underline{\underline{\hat{\Gamma}}} = \frac{1}{2N_0} \begin{pmatrix} (1+\lambda) & (1-\lambda) & 0 \\ -(1-\lambda) & -(1+\lambda) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

éste es el tensor gradiente de velocidades que se utilizará en secciones posteriores.

2.4. PROPIEDADES DE FLUJO.

Puede demostrarse bajo ciertas condiciones (4), que una cadena polimérica se comporta como un resorte cuya tensión puede expresarse, de manera muy general, de la siguiente forma:

$$\underline{\underline{F}} = K(\underline{r})\underline{\underline{r}} \quad (2.20)$$

$\underline{\underline{F}}(\underline{r})$ define cualquier función escalar de la magnitud de \underline{r} .

El tensor de esfuerzos de una solución diluida de polímeros es (5):

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\sigma}}_p + \underline{\underline{\sigma}}_s \quad (2.21)$$

$\underline{\underline{\sigma}}_s$ es la contribución debida al disolvente:

$$\underline{\underline{\sigma}}_s = \gamma_s \underline{\underline{D}} \quad (2.22)$$

η_s es la viscosidad del disolvente. Para la contribución del polímero, se emplea la expresión de Kramers:

$$\underline{\zeta}_R^{\dot{}} = -n \langle \underline{r} \underline{F}_C \rangle + nkT \underline{I} \quad (2.23)$$

n .- densidad numérica de entidades macromoleculares.

k .- constante de Boltzmann.

T .- temperatura absoluta.

\underline{I} .- tensor unitario.

\underline{r} .- vector que une los extremos de la molécula.

\underline{F}_C .- tensión en el conector que actúa a lo largo de \underline{r} .

$\langle \rangle$.- indica el promedio sobre todas las configuraciones posibles (Sección 3.3).

Si el análisis se limita a $\underline{\zeta}_R^{\dot{}}$ y además se elimina la contribución isotrópica:

$$\underline{\zeta}_R^{\dot{}} = n \langle \underline{r} \underline{F}_C \rangle \quad (2.24)$$

Sustituyendo (2.20):

$$\underline{\zeta}_R^{\dot{}} = n \langle K(r) \underline{r} \underline{r} \rangle$$

$$\underline{\zeta}_R^{\dot{}} = K(r) \langle \underline{r} \underline{r} \rangle \quad (2.25)$$

$$\underline{\zeta}_R^{\dot{}} = \underline{\zeta}_R^{\dot{}} / n \quad (2.26)$$

en la penúltima ecuación se ha utilizado la aproximación de Peterlin (15), que establece que los coeficientes dependientes

de la magnitud de \underline{r} , pueden ser reemplazados por los valores instantáneos del promedio de dicha cantidad.

Tensor $\langle \underline{r} \underline{r} \rangle$:

$$\langle \underline{r} \underline{r} \rangle = \begin{pmatrix} \langle x^2 \rangle & \langle xy \rangle & 0 \\ \langle xy \rangle & \langle y^2 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle z^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

Expresiones de las funciones materiales:

Para un flujo cortante simple, en el aparato de Taylor, el tensor $\langle \underline{r} \underline{r} \rangle$ se encuentra girado -45° en el plano XY, entonces es necesario utilizar la regla de transformación (2.18) con el fin de obtener las expresiones correctas.

$$\langle \underline{r} \underline{r} \rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle) - \langle xy \rangle & \frac{1}{2}(\langle x^2 \rangle - \langle y^2 \rangle) & 0 \\ \frac{1}{2}(\langle x^2 \rangle - \langle y^2 \rangle) & \frac{1}{2}(\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle) + \langle xy \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle z^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

a) Esfuerzo cortante: $\hat{S} = \tau \hat{x}\hat{y}$

$$\hat{S} = \frac{1}{2}K(r)(\langle x^2 \rangle - \langle y^2 \rangle) \quad (2.29)$$

b) Primera diferencia de esfuerzos normales: $\hat{N}_1 = \tau \hat{x}\hat{x} - \tau \hat{y}\hat{y}$

$$\hat{N}_1 = -2K(r)\langle xy \rangle \quad (2.30)$$

c) Segunda diferencia de esfuerzos normales: $\hat{N}_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz}$

$$\hat{N}_2 = K(r) \left(\frac{1}{2} \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle xy \rangle - \langle z^2 \rangle \right) \quad (2.31)$$

d) Esfuerzo elongacional. Para esta propiedad se emplea la forma (2.27) de $\langle \underline{r} \underline{r} \rangle$: $N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy}$

$$N_1 = K(r) (\langle x^2 \rangle - \langle y^2 \rangle) \quad (2.32)$$

2.5. BIRREFRINGENCIA.

La birrefringencia es una medida de la orientación molecular de un sistema. Puede definirse como la diferencia entre los índices de refracción de diferentes regiones del espacio (19,31).

Se distinguen dos variantes de este fenómeno:

- a) Efecto Kerr.- Birrefringencia inducida por un campo eléctrico y como éste no es de importancia para el presente trabajo, se remite a fuentes más apropiadas (7,14).
- b) Efecto Maxwell.- Birrefringencia inducida por un gradiente de velocidades; es decir, durante el flujo pueden producirse varios índices de refracción en diferentes direcciones, lo que crea anisotropía óptica. Este fenómeno tiene sus manifestaciones más claras en soluciones de macromoléculas, porque el gra

diente de velocidades favorece la orientación de las cadenas, sean o no flexibles.

Por esta razón, las mediciones de birrefringencia se usan para obtener información directa de los cambios de la configuración de macromoléculas en solución, sometidas a diferentes tipos de flujos.

El efecto Maxwell y el efecto Kerr son funciones de la polarizabilidad óptica, que es una cantidad tensorial.

Con el objeto de obtener el promedio configuracional de los invariantes del tensor para calcular la propiedad macroscópica deseada, es necesario tomar en cuenta las contribuciones de las unidades estructurales de las cadenas (14). Las polarizabilidades ópticas de las unidades estructurales mencionadas y su configuración determinan la birrefringencia del sistema.

Si al tomar globalmente la multitud de configuraciones moleculares, se encuentra que el sistema está orientado uniaxialmente por acción del flujo, los ejes de las cadenas se alinean con respecto al eje de deformación, obteniéndose una simetría cilíndrica alrededor de este eje.

El tensor de polarizabilidad óptica promedio que representa estas cadenas, adquiere forma diagonal al ser referido a un sistema de coordenadas con una de ellas paralela y las dos restantes perpendiculares al eje de simetría. La po-

larizabilidad promedio en este sistema de referencia es:

$$\bar{w} = \begin{pmatrix} w_x \\ (3\bar{w} - w_x)/2 \\ (3\bar{w} - w_x)/2 \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

La condición de simetría produce dos componentes transversales iguales. w_x es el componente promedio del tensor en la misma dirección que la del eje de simetría.

Es muy fácil demostrar que:

$$\bar{w} = \frac{1}{3} \text{traza}(w) \quad (2.34)$$

por tanto, \bar{w} es un invariante de w . Si la anisotropía del tensor es muy pequeña, éste puede ser sustituido por la polarizabilidad escalar \bar{w} .

El índice de refracción n , puede relacionarse con la polarizabilidad escalar según la relación de Lorentz-Lorenz (31):

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{v}{V} \right) \bar{w} \quad (2.35)$$

v es el número de cadenas en el volumen V . Los índices de refracción a lo largo de cada uno de los ejes principales de deformación, pueden obtenerse de las polarizabilidades respectivas utilizando esta ecuación.

El tensor de polarizabilidad puede ser relacionado

con el vector extremo-extremo, promediando las contribuciones de los elementos individuales de la cadena polimérica. La derivación de esto proporciona la siguiente expresión (15):

$$\underline{\underline{w}} = N(p-q)\underline{\underline{I}} + 3r^2q \langle \underline{\underline{x}} \underline{\underline{x}} \rangle \quad (2.36)$$

N es el número de subunidades estadísticas que constituyen la cadena, p y q son constantes independientes de la configuración molecular, y r es la magnitud de vector extremo-extremo. Se encuentra que la birrefringencia Δn , es proporcional a la diferencia de los valores propios del tensor $\langle \underline{\underline{x}} \underline{\underline{x}} \rangle$.

$$\Delta n = B ((\langle x^2 \rangle - \langle y^2 \rangle)^2 + 4\langle xy \rangle^2)^{1/2} \quad (2.37)$$

B es una constante de proporcionalidad; función del índice de refracción de la solución, de la concentración de la misma (g/cm^3), del número de Avogadro, del peso molecular y de las polarizabilidades paralela y normal al eje de la cadena.

3. DESARROLLO TEORICO.

La mayoría de los primeros intentos hechos para dar una representación adecuada de las macromoléculas de una solución en flujo, trataban de considerarlas según un sentido físico muy directo, es decir, modelos de múltiples esferas y conectores, siendo las primeras representaciones de grupos de unidades monoméricas y los segundos símiles de enlaces (Fig. 3.1).

Para el tratamiento siguiente, el punto de vista es más general y se supone que un polímero está representado por una mancuerna.

Una mancuerna es una forma muy idealizada de una molécula, que consiste de dos esferas o cuentas unidas por un resorte (Fig. 3.2). Las esferas tienen masas m_1 y m_2 y radios a_1 y a_2 respectivamente. La localización de cada uno de los centros de las esferas está dada por los vectores de posición \underline{r}_1 y \underline{r}_2 , con respecto a un sistema de coordenadas fijo. El vector de configuración $\underline{r} = \underline{r}_2 - \underline{r}_1$, especifica la distancia instantánea entre los centros de las esferas y la orientación de la mancuerna en el espacio.

Al adoptar este modelo para describir las propiedades de una solución diluida de polímeros, significa que a cada macromolécula se le está tratando simplemente como una "partí-

gula deformable" (27), que comparte dos características inherentes a un polímero flexible en solución: capacidad de orientación y deformación en flujo. De este modo, es posible modelar dinámicamente los cambios de conformación molecular, tales como alargamientos, que se manifiestan en el incremento de la magnitud del vector de configuración.

Además se hace la aclaración de que se están omitiendo los aspectos finos de la estructura de la cadena (presencia de radicales, grupos funcionales, tipos de enlaces, etc.).

Algunas consideraciones adicionales son: Hay "n" mancuernas por unidad de volumen, suspendidas en un disolvente newtoniano cuya viscosidad es η_s y no existen gradientes de concentración; se supone que la solución está lo suficientemente diluida para evitar interacciones entre ellas.

El método que se sigue para analizar la respuesta de la mancuerna al fluir la solución, consiste en expresar un balance de las fuerzas que actúan sobre ella. Las fuerzas que se consideran son las siguientes: fuerza de fricción hidrodinámica, fuerza del conector, fuerza browniana y fuerza coulombica (para el caso de polielectrólitos).

3.1. FUERZA DE FRICCIÓN HIDRODINÁMICA.

Se designa por F_h la fuerza de fricción hidrodinámica entre la molécula de polímero y el disolvente. Se supone que está localizada en los extremos de la mancuerna y tiende a orientarla y a alargarla en el campo de flujo.

La fuerza de arrastre que experimentan las esferas está dada por la ley de Stokes:

$$F = -6\pi\eta_s a v \quad (3.1)$$

que expresa: La fuerza de arrastre es proporcional a la velocidad relativa de la esfera y el disolvente.

Se supone además, que la presencia de la mancuerna no altera el campo de flujo del disolvente en la vecindad de ésta.

Con el propósito de avanzar de lo sencillo a lo complicado, puede representarse esta fuerza de tres formas diferentes:

1^o Caso.- Fuerza de fricción hidrodinámica con un coeficiente dependiente de la conformación e isotrópico.

$$F_h = \zeta \left(\frac{L}{2} \cdot \dot{x} - \dot{x}' \right) \quad (3.2)$$

obsérvese que se trata de una ley de Stokes modificada.

$\underline{\underline{L}}' = (\nabla V)^T$. - tensor gradiente de velocidades.

$\underline{\underline{r}}'$. - rapidez de cambio del vector de configuración.

$\underline{\underline{L}}' \cdot \underline{\underline{r}}'$. - velocidad del fluido.

ζ - coeficiente de fricción, función de la magnitud del vector de configuración.

El origen de la dependencia $\zeta = \zeta(r')$, proviene de la consideración de interacciones hidrodinámicas dentro de la cadena. Cuando la cadena se encuentra en ausencia de flujo está enrollada y la mayoría de los elementos de su interior no están expuestos al flujo cuando éste se inicia, lo que produce que sea proporcional a las dimensiones de la molécula enrollada. Conforme el polímero vaya siendo distorsionado por el flujo, más y más elementos de la cadena entrarán en contacto con el flujo del disolvente y contribuirán, en forma adicional, a la fricción hidrodinámica.

En este caso se supone que la fuerza de fricción es isotrópica y que el valor del coeficiente aumenta en forma lineal de acuerdo al aumento en la magnitud del vector de configuración.

$$\zeta = \zeta_0 Q(r') \quad (3.3)$$

ζ_0 . - coeficiente de fricción cuando la molécula está enrollada.

Q . - función escalar de r' .

$$\zeta_0 = 6\pi\eta_s \sqrt{N} a \quad (3.4)$$

Existe evidencia experimental de que el uso de un coeficiente de fricción dependiente de la conformación, introducido por vez primera por de Gennes en 1974, es esencial en la descripción de la transición ovillo-extendida (15). Esta transición de un arreglo de longitud $\sqrt{N}a$ (sección 3.6) a otro de longitud Na (configuración de extensión máxima), siendo N el número de subunidades estadísticas de longitud a , es la causa de muchos fenómenos macroscópicos exhibidos por soluciones poliméricas diluidas y es expresada por la ecuación (3.3) de forma adecuada.

2° Caso.- Fuerza de fricción hidrodinámica con un coeficiente de fricción dependiente de la conformación y anisotrópico.

Aparte de la fricción producida por interacciones intermoleculares, existe otro factor muy importante que es el rozamiento entre partículas y fluido debido a la forma o cambio de forma de las primeras.

Este tipo de factor de fricción trata de reflejar con exactitud los cambios que se verifican en la transición de una molécula en forma de ovillo a una molécula elipsoidal. Cuando la deformación es pequeña y la cadena está enrollada, el polímero gira en una forma parecida a como lo haría una es

fera rígida; al estar deformada en gran medida existe mayor fricción cuando se desplaza transversalmente que cuando lo ha en sentido axial.

$$\underline{F}_h = \zeta(r')(\underline{I} - d(r')\underline{pp})(\underline{L}' \cdot \underline{r}' - \underline{r}') \quad (3.5)$$

$\zeta(r')$.- coeficiente de fricción del caso anterior.

\underline{p} .- vector unitario en la dirección del vector de configuración. $\underline{p} = \underline{r}'/r'$.

d .- función escalar de r' .

Si la molécula está en equilibrio, ζ debe aproximarse al valor constante ζ_0 y $d(r')$ lo debe hacer a cero, porque el coeficiente de fricción para una esfera es isotrópico. Si la molécula está muy deformada tiene forma elipsoidal; $\zeta(r')$ es proporcional a r' y $d(r')$ tiende a 1/2, lo que refleja el nivel de anisotropía del cuerpo elipsoidal. Estudios hechos sobre el flujo alrededor de un esferoide de radios principales r_0 y r' , sugieren lo siguiente (27):

$$\zeta(r') = \frac{32\pi \eta_s r' e^3}{(2e + (3e^2 - 1) \ln \frac{1+e}{1-e})} \quad (3.6)$$

$$d(r') = 1 - \frac{1}{2} \frac{2e + (3e^2 - 1) \frac{1+e}{1-e}}{-2e + (1+e^2) \frac{1+e}{1-e}} \quad (3.7)$$

$e = (r'^2 - r_0^2)^{1/2}/r'$, es la excentricidad del esferoide elongado.

Como las expresiones (3.6) y (3.7) son bastante complicadas, para los propósitos cualitativos que se persiguen, se sugieren las siguientes formas más simples:

Para el coeficiente de fricción, Ec. (3.3).

$$Q(r') = \frac{r'}{(\sqrt{N} a)} \quad (3.8)$$

y para sigma:

$$d(r') = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{a \sqrt{N}}{r'} \right) \quad (3.9)$$

que satisfacen las formas límites requeridas y conservan gran parte del comportamiento de las expresiones completas.

3° Caso.- Fuerza de fricción hidrodinámica con un coeficiente de fricción dependiente de la conformación, anisotrópico y con ineficiencia en la deformación de la partícula durante el flujo.

Esta modificación a \bar{F}_h se introduce para tomar en cuenta el efecto de forma que sufren las moléculas al ser arrastradas por el disolvente; al considerar anisotropía, las moléculas...

l culas se "atrasan" con respecto al movimiento del continuo. Esto se puede expresar modificando el gradiente de velocidades de la forma siguiente:

$$\underline{\underline{I}}' = \underline{\underline{I}}' - \epsilon(r') \underline{\underline{D}}' \quad (3.10)$$

$\underline{\underline{I}}'$.- gradiente de velocidades modificado.

$\underline{\underline{D}}'$.- tensor rapidez de deformación.

$\epsilon(r')$.- función escalar de r' . De las ecuaciones de movimiento para un esfer ide (27):

$$\epsilon(r') = \frac{\epsilon_0 r_0'^2}{r'^2 + 3r_0'^2} \quad (3.11)$$

ϵ_0 .- constante de $O(1)$.

$$r_0'^2 = N a^2$$

La fuerza hidrodinámica completa es:

$$\underline{\underline{F}}_H = \zeta(r') (\underline{\underline{I}}' - \delta(r') \underline{\underline{D}}') (\underline{\underline{I}}' \cdot \underline{\underline{r}}' - \dot{\underline{\underline{r}}}') \quad (3.12)$$

3.2. FUERZA DEL CONECTOR.

$\underline{\underline{F}}_c$ es la fuerza debida al conector. Es una consecuencia de la oposición de la cadena a deformarse, tiende a restaurarla a su configuración de filamento enrollado. Conforme el polímero sea deformado y se aproxime a su máxima longitud, la

fuerza llega a ser infinita, porque el polímero está limitado a esta extensión. La forma de \underline{F}_B es:

$$\underline{F}_B = K(r') \underline{r}' \quad (3.13)$$

Existen diversas formas para el factor $K(r')$ (Fig. 3.3), desde la más sencilla que es la constante de Hooke (produce extensiones moleculares infinitas), hasta expresiones de complejidad matemática mayor, como la forma inversa de Langevin, que a continuación se presenta:

$$\underline{F}_B = H \underline{\lambda}^{-1}(r') \underline{r}', \quad \underline{\lambda}(r') = (\coth r') - r'^{-1} \quad (3.14)$$

La expresión de Warner (36), preferible por su sencillez, conserva un comportamiento análogo al de la función de Langevin (Fig. 3.4).

Expresión de Warner:

$$K(r') = \frac{3kT}{Na^2} \left(1 - \left(\frac{r'}{Na}\right)^2\right)^{-1} \quad (3.15)$$

puede notarse con claridad que $K(r')$ es una función no lineal de la magnitud del vector de configuración.

3.3 FUERZA BROWNIANA.

El fenómeno conocido como movimiento browniano, se manifiesta en sistemas formados por muchas partículas suspendidas en una fase continua.

La fuerza browniana ejercida por el medio circundante sobre las moléculas sumergidas, es producida por el movimiento térmico aleatorio de las moléculas del disolvente (15). El intenso bombardeo molecular afecta la configuración de las cadenas y aun en ausencia de flujo, las moléculas poseen configuraciones variables.

Si existe campo de flujo, las moléculas tienden a orientarse y alargarse. En este caso, el movimiento browniano tiene una influencia desorientadora, consistiendo ésta en la oposición a las fuerzas hidrodinámicas y en favorecer el retorno a la distribución configuracional inicial.

Existen tres escalas de tiempo en este sistema (26, 27): el tiempo de correlación de la fuerza browniana t_c , del orden de 10^{-13} a 10^{-12} seg; el tiempo asociado a la inercia de las masas t_m , del orden de 10^{-10} seg para polioxietileno en agua; y el tiempo de relajamiento macroscópico t_r , del orden del cociente de ζ entre K . La escala de tiempo en la que se producen fluctuaciones configuracionales es muy inferior a la correspondiente al relajamiento macroscópico de las moléculas.

El número de configuraciones que una molécula puede asumir es muy grande, lo que hace necesario adoptar enfoques estadísticos de análisis. Esto es posible si se promedian los movimientos de un gran número de partículas. Entonces, los movimientos aleatorios de una molécula pueden describirse mediante una función de distribución que, en su forma más general, indica la probabilidad de que una partícula sea localizada en una posición específica, con velocidad conocida y en un tiempo determinado. Así pues, los efectos sobre la configuración son modelados en un sentido de promedio temporal.

Si Ψ es la función de distribución configuracional, la fuerza browniana está dada por:

$$\underline{F}_B = -kT \nabla \ln \Psi \quad (3.16)$$

La función de distribución $\Psi = \Psi(\underline{x}', t)$, tiene las siguientes propiedades (4):

- a) $\Psi(\underline{x}', t) d\underline{x}'$.- representa el número de moléculas que pueden encontrarse en el intervalo de configuraciones \underline{x}' a $\underline{x}'+d\underline{x}'$.
- b) $\int_V \Psi(\underline{x}', t) d\underline{x}' = 1$, cuando se ha normalizado.
- c) $\langle P \rangle$ es el valor promedio de una cantidad dinámica $P(\underline{x}')$, definido por:

$$\langle P \rangle = \int_V P(\underline{x}') \Psi(\underline{x}', t) d\underline{x}' \quad (3.17)$$

3.4. FUERZA COULOMBICA.

Un polielectrólito es un polímero con grupos ionizables repartidos a lo largo de la cadena (2).

Se designa por F_E , la fuerza eléctrica que es necesario introducir para estudiar el comportamiento de soluciones de estas especies. El efecto de la repulsión coulombica se trata con cargas puntuales de magnitud q , separadas por la distancia extremo-extremo (magnitud de r), a través de un fluido con constante dieléctrica ϵ . La carga asignada a las esferas, intenta representar la repulsión entre sitios ionizados que se distribuyen en toda la macromolécula. Se supone que puede aplicarse una simple fuerza coulombica, independiente de la concentración de contraciones en el disolvente (11).

$$F_E = \frac{q^2}{r \cdot \epsilon} \quad (3.18)$$

3.5. DESARROLLO DEL MODELO COMPLETO.

Si una solución polimérica fluye, el movimiento del disolvente tiende a alinear las moléculas y en el caso de que éstas sean flexibles, a extenderlas. Esto es, la distribución de configuraciones depende del balance entre las fuerzas del

movimiento browniano, las fuerzas intramoleculares, las hidrodinámicas y las eléctricas. Cuando el balance entre todos estos tipos de fuerzas se describen en los términos expuestos y se combinan, empleando simultáneamente la ecuación de continuidad (5):

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{\dot{r}} \cdot \psi) = 0 \quad (3.19)$$

que representa la conservación de la probabilidad configuracional, se obtiene una ecuación diferencial parcial para la función de distribución de la configuración de las moléculas en un campo de flujo arbitrario, llamada ecuación de difusión.

Debido a que el tiempo asociado con la inercia de las masas es muy pequeño comparado con el tiempo de relajamiento macroscópico, $t_m/t_r \rightarrow 0$, los términos de aceleración no son importantes y puede escribirse el siguiente balance de fuerzas:

$$\underline{F}_H + \underline{F}_B + \underline{F}_D + \underline{F}_E = 0 \quad (3.20)$$

Combinando las expresiones correspondientes a cada una de las dos esferas:

$$\nabla \cdot (\underline{I} - \sigma \underline{pp}) (\underline{I}' \cdot \underline{r}' - \underline{\dot{r}}') - 2k\underline{r}' - 2kT\nabla \ln \psi + \frac{2a^2}{\epsilon_r} \underline{r}' = 0 \quad (3.21)$$

al despejar $\underline{\dot{r}}'$, se obtiene la ecuación de movimiento:

$$\begin{aligned} \dot{r}' = \frac{2K}{\epsilon} r' - \frac{2kT}{\epsilon} (\frac{1}{\epsilon} - \sigma \rho \rho)^{-1} r' - \frac{2kT}{\epsilon} (\frac{1}{\epsilon} - \sigma \rho \rho)^{-1} \nabla \ln \psi \\ + \frac{2q^2}{\epsilon \epsilon_0 r'^3} (\frac{1}{\epsilon} - \sigma \rho \rho)^{-1} r' \end{aligned} \quad (3.22)$$

Multiplicando por la función de distribución, aplicando el operador $\nabla \cdot$, sustituyendo en la ecuación (3.19) y agrupando términos, se obtiene la ecuación de difusión:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial r'} \cdot \left\{ \frac{2kT}{\epsilon} (\frac{1}{\epsilon} + \frac{\sigma}{1-\sigma} \rho \rho) \frac{\partial \Psi}{\partial r'} \right. \\ \left. + \left(\frac{2K}{\epsilon_0 (1-\sigma)} r' - \frac{2q^2}{\epsilon \epsilon_0 r'^3 (1-\sigma)} r' - \frac{1}{\epsilon} r' \right) \Psi \right\} \end{aligned} \quad (3.23)$$

el factor $2kT/\epsilon$ se simboliza por D y recibe el nombre de coeficiente de difusión (5).

En forma dimensional, la ecuación de difusión puede escribirse utilizando las siguientes variables.

$$\text{Tiempo característico: } \omega = \frac{\epsilon_0 (Na)^2}{6NkT} \quad (3.24)$$

$$\text{Longitud característica: } r = \frac{r'}{Na} \quad (3.25)$$

$$\text{Tiempo adimensional: } t = \frac{t'}{\omega} \quad (3.26)$$

$$\text{Parámetro de densidad de carga: } B = \frac{q^2}{\epsilon kTNa} \quad (3.27)$$

$$\text{Gradiente de Vel. adimensional: } \underline{r} = \omega \underline{r}' \quad (3.28)$$

Otras definiciones son:

$$Q = \sqrt{N} r \quad (3.29)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{N} r} \right) \quad (3.30)$$

$$H = \frac{1}{1 - r^2} \quad (3.31)$$

La expresión de la ecuación de difusión, en forma adimensional es:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left\{ \frac{1}{3NQ} \left(\frac{1}{r} + \frac{d}{1-\sigma} \frac{dr}{dr} \right) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \left(\frac{1}{Q(1-\sigma)} \left(H - \frac{E}{3Nr^3} \right) r - \frac{1}{r} \cdot r \right) \psi \right\} \quad (3.32)$$

3.5.1. SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES.

Puede generarse una ecuación de cambio para el vector de configuración, multiplicando la ecuación (3.32) por rr y promediando la ecuación resultante (sección 3.3, inciso c). En el proceso de integración, se aprovecha el hecho de que la función de distribución se aproxima exponencialmente a cero cuando r tiende a infinito (5). Los detalles de esto pueden ser consultados en la referencia citada, página 483.

Se obtiene la siguiente ecuación promediada:

$$\frac{d(\underline{r}\underline{r})}{dt} = \langle \underline{L}\underline{r}\underline{r} \rangle + \langle \underline{r}\underline{r}\underline{L}^T \rangle + \frac{2}{3N^{3/2}} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \underline{I} + \frac{2}{N^{3/2}} \left\langle \frac{(r\sqrt{N}-1)\underline{r}\underline{r}}{r^3(\sqrt{Nr}+1)} \right\rangle$$

$$- \left\langle \frac{4r\underline{r}}{(1-r^2)(\sqrt{Nr}+1)} \right\rangle - \left\langle \frac{4r\underline{r}}{3\sqrt{Nr}(\sqrt{Nr}+1)^2} \right\rangle + \left\langle \frac{4E\underline{r}\underline{r}}{3Nr^3(\sqrt{Nr}+1)} \right\rangle \quad (3.33)$$

Definición:

$$\underline{X} = \frac{4\sqrt{Nr}}{(1-r^2)(\sqrt{Nr}+1)} + \frac{4}{3(\sqrt{Nr}+1)^2}$$

$$- \frac{2(r\sqrt{N}-1)}{Nr^2(\sqrt{Nr}+1)} - \frac{4E}{3\sqrt{Nr}^2(\sqrt{Nr}+1)} \quad (3.34)$$

Utilizando (3.34), la ecuación (3.33) se transforma en:

$$\langle \underline{r}\underline{r} \rangle = \langle \underline{L}\underline{r}\underline{r} \rangle + \langle \underline{r}\underline{r}\underline{L}^T \rangle + \frac{2}{3N^{3/2}} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \underline{I} - \left\langle \frac{\underline{X}\underline{r}\underline{r}}{r\sqrt{N}} \right\rangle \quad (3.35)$$

Sea α , la magnitud del gradiente de velocidades adimensional, entonces de (2.19):

$$\underline{L} = \frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} (1+\lambda) & (1-\lambda) & 0 \\ -(1-\lambda) & -(1+\lambda) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

Tensor rapidez de deformación: $\underline{D} = \frac{1}{2}(\underline{L} + \underline{L}^T)$

$$\underline{D} = \frac{\alpha}{4} \begin{pmatrix} 2(1+\lambda) & 0 & 0 \\ 0 & -2(1+\lambda) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

Sustituyendo (3.36) y (3.37) en:

$$\underline{\dot{L}} = \underline{L} - \epsilon(r)\underline{D} \quad (3.38)$$

$$\underline{\dot{L}} = \frac{1}{2N} \begin{pmatrix} (1+\lambda)(1-\epsilon) & (1-\lambda) & 0 \\ -(1-\lambda) & (1+\lambda)(\epsilon-1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

y debe recordarse que:

$$\langle \underline{r} \cdot \underline{\dot{L}} \rangle = \begin{pmatrix} \langle \dot{x}^2 \rangle & \langle \dot{xy} \rangle & 0 \\ \langle \dot{yx} \rangle & \langle \dot{y}^2 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle \dot{z}^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

Sustituyendo (2.27), (3.39) y (3.40) en (3.35) y desarrollando por elementos, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \left(\alpha(1+\lambda)(1-\epsilon) - \frac{X}{r\sqrt{N}} \right) \langle x^2 \rangle + \alpha(1-\lambda) \langle xy \rangle + \frac{2}{3N^{3/2}r} \quad (3.41)$$

$$\frac{d}{dt} \langle y^2 \rangle = \left(\alpha(1+\lambda)(\epsilon-1) - \frac{X}{r\sqrt{N}} \right) \langle y^2 \rangle - \alpha(1-\lambda) \langle xy \rangle + \frac{2}{3N^{3/2}r} \quad (3.42)$$

$$\frac{d}{dt} \langle xy \rangle = -\frac{X}{r\sqrt{N}} \langle xy \rangle + \frac{\alpha}{2}(1-\lambda)(\langle y^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) \quad (3.43)$$

$$\frac{d}{dt} \langle z^2 \rangle = -\frac{X}{r\sqrt{N}} \langle z^2 \rangle + \frac{2}{3N^{3/2}r} \quad (3.44)$$

Al inicio: $t=0, \alpha=0$, las condiciones iniciales pueden resumirse como sigue:

$$\langle x_i x_j \rangle = \frac{2 \delta_{ij}}{3N\bar{x}} \quad (3.45)$$

el símbolo δ_{ij} es la delta de Kronecker.

3.5.2. VECTOR DE CONFIGURACION INICIAL.

La magnitud inicial del vector de configuración se calcula directamente de (3.45):

$$\langle r^2 \rangle_0 = \langle x^2 \rangle_0 + \langle y^2 \rangle_0 + \langle z^2 \rangle_0 \quad (3.46)$$

$$\langle r^2 \rangle_0 = \frac{2}{N\bar{x}} \quad (3.47)$$

Sustituyendo (3.34) en esta expresión y resolviendo para $\langle r \rangle_0$:

$$\begin{aligned} \sqrt{N(3N+2)} \langle r^4 \rangle_0 + (3(N+1) + \sqrt{NE}) \langle r^3 \rangle_0 + (E - 2\sqrt{N}) \langle r^2 \rangle_0 \\ - (\sqrt{NE} + 3) \langle r \rangle_0 - E = 0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

esta es la ecuación que debe resolverse para obtener la magnitud del vector de configuración inicial, utilizando como parámetros los valores de N y E.

3.5.3. SOLUCION AL ESTADO ESTACIONARIO.

Haciendo $(d/dt) = 0$, en el sistema de ecuaciones diferenciales de la sección 3.5-1., y después de ciertos arreglos algebraicos, se llega al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\langle x - \alpha\sqrt{Nr}(1+\lambda)(1-\epsilon) \rangle \langle x^2 \rangle - \alpha\sqrt{Nr}(1-\lambda) \langle xy \rangle = \frac{2}{3N} \quad (3.49)$$

$$\langle x + \alpha\sqrt{Nr}(1+\lambda)(1-\epsilon) \rangle \langle y^2 \rangle + \alpha\sqrt{Nr}(1-\lambda) \langle xy \rangle = \frac{2}{3N} \quad (3.50)$$

$$\frac{1}{2}\alpha\sqrt{Nr}(1-\lambda) \langle z^2 \rangle - \frac{1}{2}\alpha\sqrt{Nr}(1-\lambda) \langle y^2 \rangle + X \langle xy \rangle = 0 \quad (3.51)$$

$$X \langle z^2 \rangle = \frac{2}{3N} \quad (3.52)$$

cuya solución es:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2(X(X + \alpha\sqrt{Nr}(1-\epsilon)(1+\lambda)) + \alpha^2 Nr^2 (1-\lambda)^2)}{3NX(X^2 + \alpha^2 Nr^2 ((1-\lambda)^2 - (1-\epsilon)^2 (1+\lambda)^2))} \quad (3.53)$$

$$\langle xy \rangle = \frac{-2\alpha^2 Nr^2 (1-\epsilon)(1-\lambda)^2}{3NX(X^2 + \alpha^2 Nr^2 ((1-\lambda)^2 - (1-\epsilon)^2 (1+\lambda)^2))} \quad (3.54)$$

$$\langle y^2 \rangle = \frac{2(X(X - \alpha\sqrt{Nr}(1-\epsilon)(1+\lambda)) + \alpha^2 Nr^2 (1-\lambda)^2)}{3NX(X^2 + \alpha^2 Nr^2 ((1-\lambda)^2 - (1-\epsilon)^2 (1+\lambda)^2))} \quad (3.55)$$

$$\langle z^2 \rangle = \frac{2}{3NX} \quad (3.56)$$

3.5.4. MAGNITUD DEL GRADIENTE DE VELOCIDADES.

De la traza del tensor $\langle \underline{rr} \rangle$, (2.27), puede calcularse el cuadrado de la magnitud del vector de configuración:

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad (3.57)$$

Sustituyendo (3.53), (3.55) y (3.56) en (3.57) y resolviendo para el cuadrado de alfa:

$$\alpha^2 = \frac{x^2(NX\langle r^2 \rangle - 2)}{N\langle r^2 \rangle(2(1-\lambda)^2 - \frac{2}{3}(1-\epsilon)^2(1+\lambda)^2 + NX\langle r^2 \rangle((1-\epsilon)^2(1+\lambda)^2 - (1-\lambda)^2))} \quad (3.58)$$

la raíz cuadrada de la última expresión, proporciona la magnitud del gradiente de velocidades adimensional.

3.6. CASOS PARTICULARES.

1.- Modelo lineal, factor de fricción constante ($Q=1$).

Este es el caso más sencillo que puede considerarse; se usa aquí, al igual que en otros trabajos, como punto de partida o de referencia. Consiste en asignar a la expresión de la fuerza del conector, \underline{F}_B , una forma lineal y al coeficiente de fricción independencia de la configuración molecular.

Se dice que es un modelo lineal, porque la tensión en el conector es directamente proporcional a la separación de los extremos de la molécula.

$$\underline{F}_B = K \underline{r} \quad (3.59)$$

$$K = \frac{3NkT}{R^2} \quad (3.60)$$

es decir, la macromolécula se comporta como un resorte de Hooke, con una constante dada por (3.60).

Tomando la ecuación de difusión, en la forma (3.32), para moléculas sin cargas, con coeficiente de fricción constante y $K=1$, se obtienen: $d=0$, $Q=1$, $H=1$, $E=0$ y $\underline{I}=\underline{I}$; por lo que la mencionada ecuación se reduce a:

$$\frac{d}{dt}\Psi = \nabla \cdot \left(\frac{1}{3N} \nabla \Psi + \Psi \underline{I} - \underline{I} \cdot \underline{I} \Psi \right) \quad (3.61)$$

Como puede observarse de (3.24), la magnitud del tiempo característico (tiempo de relajamiento de la molécula), depende del coeficiente de fricción hidrodinámica (3.4). Sustituyendo (3.4) en (3.24):

$$\tau = \frac{\pi \eta_s}{kT} a^3 N^{3/2} \quad (3.62)$$

lo que significa que el tiempo característico es proporcional al peso molecular elevado a un exponente de 3/2, porque el η_s

mero de subunidades estadísticas N , es también proporcional a esta cantidad.

Para este caso la ecuación de movimiento (3.22), en términos de variables adimensionales es:

$$\dot{\underline{r}} = \underline{I} \cdot \underline{r} - \underline{r} - \frac{1}{3N} \nabla \ln \psi \quad (3.63)$$

En ausencia de movimiento browniano:

$$\dot{\underline{r}} = (\underline{I} - \underline{I}) \cdot \underline{r} \quad (3.64)$$

de donde se deduce que el vector de configuración crece exponencialmente sin límite si:

$$\xi^+ - 1 > 0 \quad (3.65)$$

ξ^+ es el valor propio de \underline{I} de mayor valor.

Los valores característicos del tensor gradiente de velocidades (2.15), excluyendo el factor α , son: $-\sqrt{\lambda}$, 0 , $\sqrt{\lambda}$. La condición (3.65) se transforma en:

$$\alpha \sqrt{\lambda} - 1 > 0 \quad (3.66)$$

Esta desigualdad representa, en general, un cálculo aproximado del punto de extensión súbita en ausencia de difusión browniana.

Los flujos que satisfacen esta última expresión, se denominan "flujos fuertes" y los que no lo hacen "flujos débi

les". El concepto de flujo fuerte sirve para distinguir entre movimientos capaces de inducir grandes distorsiones de las moléculas, con respecto a su estado de equilibrio y aquellos que no las producen (17). En los flujos fuertes, la deformación del fluido es mayor que su vorticidad; para un flujo corriente simple, flujo débil, no existe inestabilidad en el vector de configuración y para obtener grandes deformaciones de las moléculas, son necesarios valores muy elevados de α .

La solución de la ecuación (3.61), en condiciones de equilibrio, proporciona la función de distribución configuracional para el modelo lineal. El procedimiento es el siguiente:

La ecuación de movimiento (3.22), con las simplificaciones correspondientes a este caso y al equilibrio ($\underline{r}' = \underline{0}$, $\underline{I}' = \underline{0}$), se reduce a:

$$\frac{2K}{T_0} \underline{r}' + \frac{2kT}{T_0} \nabla \ln \Psi_{eq} = 0 \quad (3.67)$$

multiplicando por la función de distribución y aplicando el operador $\nabla \cdot$:

$$\nabla^2 \Psi_{eq} + \frac{K}{kT} \nabla \cdot \underline{r}' \Psi_{eq} = 0 \quad (3.68)$$

que puede escribirse como:

$$\frac{d^2}{dr'^2} \psi_{eq} + \frac{K}{kT} \frac{d}{dr'} r' \psi_{eq} = 0 \quad (3.69)$$

debido a que $\psi_{eq} = \psi_{eq}(r')$ únicamente.

Integrando dos veces. La primera constante de integración es cero, porque tanto la función de distribución al e equilibrio como su derivada, son nulas en $r' = 0$.

$$\psi_{eq} = C e^{-\frac{Kr'^2}{2kT}} \quad (3.70)$$

para evaluar la constante de integración C , debe emplearse la siguiente expresión:

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-mx^2} dx = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{m^3} \right)^{1/2} \quad (3.71)$$

De la sección 3.3:

$$C \int_0^{\infty} e^{-\frac{Kr'^2}{2kT}} dr' = 1 \quad (3.72)$$

Aplicando (3.71):

$$C = \frac{1}{\left(\frac{2\pi kT}{K} \right)^{3/2}} \quad (3.73)$$

Finalmente:

$$\psi_{eq} = \left(\frac{3N}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{e^{-\frac{3Nr^2}{2R^2}}}{R^3} \quad (3.74)$$

A partir de (3.74), puede obtenerse el valor cuadrático medio del vector de configuración, a partir de (3.17).

Sustituyendo (3.60) en (3.74) y ésta en (3.17):

$$\langle r^2 \rangle = \int_V r^2 \left(\frac{K}{2kT\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{Kr^2}{2kT}} 4\pi r^2 dr \quad (3.75)$$

Integrando y simplificando:

$$\langle r^2 \rangle_{eq} = \frac{3kT}{K} \quad (3.76)$$

Sustituyendo (3.60):

$$\langle r^2 \rangle_{eq} = \frac{R^2}{N} \quad (3.77)$$

la máxima longitud de la cadena es: $R = Na$, entonces:

$$\langle r^2 \rangle_{eq} = Na^2 \quad (3.78)$$

$$\langle r \rangle_{eq} = \sqrt{N} a \quad (3.79)$$

2.- Modelo no lineal, factor de fricción variable ($Q \neq 1$) e isotrópico.

Los avances más directos en el desarrollo del modelo que se trata, se presentan con la incorporación de un factor de fricción dependiente de la conformación molecular, ecuación (3.3), y con la de una expresión no lineal para el conector, ecuación (3.15).

Ambas modificaciones están muy relacionadas con el proceso de extensión molecular durante el flujo; la primera se refiere a la alteración del factor de fricción y la segunda, permite tener comportamientos más reales en lo concerniente a la longitud finita que poseen las especies químicas.

El procedimiento para la obtención de la ecuación de difusión, es exactamente el mismo de la sección anterior: combinación de la ecuación de continuidad de la función de distribución con la ecuación de movimiento de la molécula; el resultado es el siguiente (17):

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \alpha \nabla \cdot (\underline{1} \cdot \underline{r} \Psi) - \frac{1}{2} \nabla \cdot \left(\frac{K}{Q} \underline{r} \Psi \right) - \frac{1}{6N} \nabla \cdot \left(\frac{\nabla \Psi}{Q} \right) = 0 \quad (3.80)$$

Para poder resolver esta ecuación diferencial, es necesario conocer el valor de las funciones $K(r)$ y $Q(r)$; sin embargo, para hacerlo debe primero obtenerse $\Psi(\underline{r}, t)$ y viceversa. Este problema puede evitarse recurriendo a la aproximación de prepromedio (11,15), en la que ambas funciones son

sustituidas por los valores que tendrían al calcularse utilizando las raíces cuadráticas medias del vector de configuración instantáneo.

La aproximación de prepromedio es muy exacta cuando la función de distribución es sumamente puntiaguda, aproximándose a una función delta en la vecindad de la configuración esperada de la molécula; esto es lo que sucede en flujos fuertes por las altas deformaciones de las moléculas, y como consecuencia de los grandes valores de N y a efectos colaterales de la no linealidad de $K(r)$. En flujos débiles, las moléculas no están muy distorsionadas y los valores de K y Q no se apartan demasiado de sus valores al equilibrio.

Para valores suficientemente grandes de N y E en equilibrio, la función de distribución se comporta de manera similar.

De la ecuación para $\langle \underline{ix} \rangle$ que se obtiene de (3.80) y después de la respectiva descomposición por elementos, surge el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = -\frac{K}{Q} \langle x^2 \rangle + 2\alpha \langle xy \rangle + \frac{1}{3NQ} \quad (3.81)$$

$$\frac{d}{dt} \langle y^2 \rangle = -\frac{K}{Q} \langle y^2 \rangle + 2\lambda \alpha \langle xy \rangle + \frac{1}{3NQ} \quad (3.82)$$

$$\frac{d}{dt} \langle xy \rangle = -\frac{K}{Q} \langle xy \rangle + \alpha \langle y^2 \rangle + \alpha \lambda \langle x^2 \rangle \quad (3.83)$$

$$\frac{d}{dt} \langle z^2 \rangle = -\frac{K}{Q} \langle z^2 \rangle + \frac{1}{3NQ} \quad (3.84)$$

Condiciones iniciales:

$$\langle x_i x_j \rangle = \frac{\delta_{ij}}{3(N+1)} \quad (3.85)$$

Igualmente pueden obtenerse expresiones de los momentos $\langle x_i x_j \rangle$, a régimen permanente, y para el gradiente de velocidades.

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\left(\frac{K}{Q}\right)^2 - 2\alpha^2(\lambda-1)}{3NK\left(\left(\frac{K}{Q}\right)^2 - 4\alpha^2\lambda\right)} \quad (3.86)$$

$$\langle y^2 \rangle = \frac{\left(\frac{K}{Q}\right)^2 - 2\alpha^2\lambda(1-\lambda)}{3NK\left(\left(\frac{K}{Q}\right)^2 - 4\alpha^2\lambda\right)} \quad (3.87)$$

$$\langle xy \rangle = \frac{\alpha(1+\lambda)}{3NQ\left(\left(\frac{K}{Q}\right)^2 - 4\alpha^2\lambda\right)} \quad (3.88)$$

$$\langle z^2 \rangle = \frac{1}{3NK} \quad (3.89)$$

$$\alpha^2 = \frac{3\left(\frac{K}{Q}\right)^2 (NK \langle r^2 \rangle - 1)}{2((\lambda-1)^2 - 2\lambda) + 6NK \langle r^2 \rangle \lambda} \quad (3.90)$$

Para calcular la función de distribución al equilibrio se parte de la forma general de la ecuación de movimiento (3.22), haciendo posteriormente las modificaciones del caso que se trata.

Simplificando la ecuación de movimiento y después de multiplicar por ψ_{eq} y de aplicar el operador $\nabla \cdot$, se llega a :

$$\frac{d^2}{dr'^2} \psi_{eq} + \frac{d}{dr'} \frac{K'}{kT} \left(\frac{\psi_{eq} r'}{1 - \left(\frac{r'}{R}\right)^2} \right) = 0 \quad (3.91)$$

utilizando los mismos argumentos que en el caso anterior para integrar dos veces:

$$\psi_{eq} = C' \left(1 - \left(\frac{r'}{R}\right)^2 \right)^{\frac{K'R^2}{2kT}} \quad (3.92)$$

siendo:

$$K'(r') = \frac{3NkT}{R^2} \quad (3.93)$$

Al aplicar la condición $\int \psi(\underline{r}', t) d\underline{r}' = 1$, y despejar C' , se obtiene lo siguiente:

$$C'^{-1} = 4\pi \int_0^R \left(1 - \left(\frac{r'}{R}\right)^2 \right)^{\frac{K'R^2}{2kT}} r'^2 dr' \quad (3.94)$$

La solución de la integral contenida en (3.94), está dada en términos de la función beta (5):

$$c^{-1} = 2\pi R^3 B\left(\frac{3}{2}, \frac{K'R^2}{2KT} + 1\right) \quad (3.95)$$

Sustituyendo (3.93) y (3.95) en (3.92):

$$\Psi_{eq} = \frac{\left(1 - \left(\frac{r'}{R}\right)^2\right)^{\frac{3N}{2}}}{2 R^3 B\left(\frac{3}{2}, \frac{3N}{2} + 1\right)} \quad (3.96)$$

La función beta puede escribirse como un cociente de funciones gamma:

$$B(x,y) = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)} \quad (3.97)$$

Sustituyendo en (3.96):

$$\Psi_{eq} = \frac{\left(1 - \left(\frac{r'}{R}\right)^2\right)^{\frac{3N}{2}} \Gamma\left(\frac{3N}{2} + \frac{5}{2}\right)}{\pi^{3/2} R^3 \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \quad (3.98)$$

Mediante las expresiones que siguen (5.13), tomando en cuenta que N es extremadamente grande, (3.98) se simplifica considerablemente y se llega a la expresión final de Ψ_{eq} .

$$\Gamma(x) = \sqrt{2\pi} e^{-x} x^{x-\frac{1}{2}} \quad (3.99)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(x + \frac{1}{2}\right)^x = x^x \sqrt{e} \quad (3.100)$$

$$\Psi_{eq} = \left(\frac{3N}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{R^3} \left(1 - \left(\frac{r'}{R}\right)^2\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (3.101)$$

Esta expresión y la que corresponde a un conector li neal, (3.74), pueden compararse directamente. Por simple observación, ambas expresiones difieren en el factor que multiplica a la constante:

$$\left(\frac{3N}{2\pi R^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.102)$$

Desarrollando estos factores:

a) Para (3.74).- Por series de Taylor:

$$\Psi_{eq} = \left(\frac{3N}{2\pi R^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{3N}{2}\left(\frac{r'}{R}\right)^2 + \frac{1}{2!}\left(\frac{3N}{2}\right)^2\left(\frac{r'}{R}\right)^4 - \frac{1}{3!}\left(\frac{3N}{2}\right)^3\left(\frac{r'}{R}\right)^6 + \dots\right) \quad (3.103)$$

b) Para (3.101).- Se hace una expansión binomial y se considera que $N \gg 1$:

$$\Psi_{eq} = \left(\frac{3N}{2\pi R^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{3N}{2}\left(\frac{r'}{R}\right)^2 + \frac{1}{2!}\left(\frac{3N}{2}\right)^2\left(\frac{r'}{R}\right)^4 - \frac{1}{3!}\left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{r'}{R}\right)^6 + \dots\right) \quad (3.104)$$

La comparación entre (3.103) y (3.104) es clara y convincente y lleva a la conclusión de que para N muy grande, las dos funciones de distribución son equivalentes y dependen, en forma explícita, de este parámetro.

Puede demostrarse por evaluación directa de las funciones que, para $N=100$, la diferencia entre ellas es mínima. También debe notarse que con el aumento de N la estrechez aumenta, de manera que para $N \geq 1000$ se obtienen funciones delta.

Todo esto es como justificación del método de solución, empleado en los sistemas de ecuaciones diferenciales presentados.

3.- Modelo no lineal, factor de fricción variable, anisotrópico, con deslizamiento.

La característica más distintiva de los casos particulares anteriores, sin importar la linealidad o la no linealidad del conector, es la expresión simple, de primer grado, del coeficiente de fricción.

Para incorporar características anisotrópicas, es necesario incluir en la fuerza de fricción hidrodinámica los términos expuestos en la sección 3.1, ecuación (3.12).

En términos de variables adimensionales, la ecuación de difusión es:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\frac{1}{3Nq} \left(\frac{1}{2} + \frac{d}{1-d} \frac{d\psi}{dx} \right) + \left(\frac{H}{q(1-d)} x - \frac{1}{2} x \right) \psi \right) \quad (3.105)$$

La función de distribución al equilibrio es (27):

$$\psi_{eq} = J(1-x^2)^{\frac{3H}{2}} \quad (3.106)$$

J es una constante de normalización.

Ya no es necesario indicar detalladamente las etapas seguidas para obtener la ecuación de cambio de $\langle \underline{rx} \rangle$.

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \underline{rx} \rangle}{dt} = & \langle \frac{1}{2} \underline{rx} \rangle + \langle \frac{rx^2}{2} \rangle + \frac{2}{3N^{3/2}} \left\langle \frac{1}{x} \right\rangle \frac{1}{2} + \frac{2}{N^{3/2}} \left\langle \frac{(x\sqrt{N-1}) \underline{rx}}{x^3(1+x\sqrt{N})} \right\rangle \\ & - \left\langle \frac{4 \underline{rx}}{(1-x^2)(\sqrt{N}+1)} \right\rangle - \left\langle \frac{4 \underline{rx}}{3\sqrt{N}x(1+x\sqrt{N})^2} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.107)$$

La solución al estado transitorio se consigue al resolver el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = (\alpha(1+\lambda)(1-\epsilon) - \frac{x}{\sqrt{Nr}}) \langle x^2 \rangle + \alpha(1-\lambda) \langle xy \rangle + \frac{2}{3rN\sqrt{N}} \quad (3.108)$$

$$\frac{d}{dt} \langle y^2 \rangle = (\alpha(1+\lambda)(\epsilon-1) - \frac{x}{\sqrt{Nr}}) \langle y^2 \rangle - \alpha(1-\lambda) \langle xy \rangle + \frac{2}{3rN\sqrt{N}} \quad (3.109)$$

$$\frac{d}{dt} \langle xy \rangle = -\frac{x}{\sqrt{Nr}} \langle xy \rangle + \frac{\alpha}{2}(1-\lambda)(\langle y^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) \quad (3.110)$$

$$\frac{d}{dt} \langle z^2 \rangle = -\frac{x}{\sqrt{Nr}} \langle z^2 \rangle + \frac{2}{3rN\sqrt{N}} \quad (3.111)$$

Condiciones iniciales:

$$\langle x_1 x_j \rangle = \frac{2 \delta_{1j}}{3N\lambda} \quad (3.112)$$

La definición de X , para este caso, es la equivalente a (3.34) con $E = 0$.

Solución al estado estacionario:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2(X(X + \alpha\sqrt{Nr}(1-\epsilon)(1+\lambda)) + \alpha^2 Nr^2(1-\lambda)^2)}{3N(X^2 + \alpha^2 Nr^2((1-\lambda)^2 - (1-\epsilon)^2(1+\lambda)^2))} \quad (3.113)$$

$$\langle y^2 \rangle = \frac{2(X(X - \alpha\sqrt{Nr}(1-\epsilon)(1+\lambda)) + \alpha^2 Nr^2(1-\lambda)^2)}{3N(X^2 + \alpha^2 Nr^2((1-\lambda)^2 - (1-\epsilon)^2(1+\lambda)^2))} \quad (3.114)$$

$$\langle xy \rangle = \frac{-2\alpha^2 r^2(1-\epsilon)(1-\lambda^2)}{3N(X^2 + \alpha^2 Nr^2((1-\lambda)^2 - (1-\epsilon)^2(1+\lambda)^2))} \quad (3.115)$$

$$\langle z^2 \rangle = \frac{2}{3N\lambda} \quad (3.116)$$

Vector de configuración inicial:

$$\frac{4}{3}(3N+2) \langle r^3 \rangle_0 + \frac{4}{\sqrt{N}}(N+1) \langle r^2 \rangle_0 - \frac{8}{3} \langle r \rangle_0 - \frac{4}{\sqrt{N}} = 0 \quad (3.117)$$

Cuadrado del gradiente de velocidades:

$$\alpha^2 = \frac{\overline{x^2(Nx\langle r^2 \rangle - 2)}}{N\langle r^2 \rangle (2(1-\lambda)^2 - \frac{2}{3}(1-\epsilon)^2(1+\lambda)^2 + Nx\langle r^2 \rangle ((1-\epsilon)^2(1+\lambda)^2 - (1-\lambda)^2))} \quad (3.118)$$

Uno de los aspectos más interesantes de este caso, es la existencia de un espectro continuo de tiempos de relajamiento dependiente del grado de extensión molecular. El tiempo de relajamiento característico t_r es:

$$t_r = 0 \left(\frac{\zeta(r)}{2k(r)} \right) \quad (3.119)$$

entonces:

$$t_r = 0 \left(\frac{\pi^2 \eta_s}{kT} a^3 N^{\frac{3}{2}} (\sqrt{Nr}(1-r^2)) \right) \quad (3.120)$$

En equilibrio cuando $r = O(1/\sqrt{N})$, el tiempo de relajamiento (3.120), se reduce al correspondiente del modelo lineal (3.62). Sin embargo, tan pronto como la molécula se extiende, el tiempo de relajamiento inicial sufre un incremento proporcional a \sqrt{N} y posteriormente decrece nuevamente cuando el resorte no lineal empieza a dominar.

Es importante destacar, como nota final de esta parte, que si se hace $E = 0$ en las expresiones (3.34), (3.48) y en los sistemas de ecuaciones de la sección 3.5, se obtienen en forma directa y sin complicaciones todas las ecuaciones de este caso particular.

4.- Solución diluida de polielectrólitos.

Se han hecho diversos intentos para lograr la descripción de macromoléculas cargadas en solución o polielectrólitos; la ionización de los grupos influye sobremanera en el comportamiento de estas sustancias. Actualmente se conoce el efecto cualitativo del grado de ionización del polielectrólito, de la concentración de electrólitos de bajo peso molecular o contraiones y del tipo de disolvente sobre la configuración molecular al equilibrio; es decir, el efecto conjugado de los elementos polielectrólito/disolvente/contraión es muy importante en las propiedades de estos sistemas.

Cuando el grado de ionización es pequeño, o los sitios cargados están rodeados de gran cantidad de contraiones, sus dimensiones al equilibrio se incrementan levemente y el polímero se comporta como cualquier macromolécula sin carga (Fig. 3.5); mientras que a bajas concentraciones de sal y altos niveles de ionización, la configuración de las moléculas está muy extendida y se produce un gran incremento de viscosidad intrínseca.

Existen antecedentes (11), que muestran que el incremento de la viscosidad intrínseca con el aumento de la magnitud de la carga efectiva, puede ser representado mediante los modelos moleculares presentados y desarrollados aquí. Las predicciones se encuentran respaldadas por medidas experimentales

de ácido poliacrílico en agua y sulfonato de poliestireno en glicerol y agua.

Una forma sencilla de agregar el efecto de repulsión eléctrica entre puntos intramoleculares ionizados y repartidos a lo largo de la cadena, es mediante la asignación de cargas puntuales, de igual magnitud, en los extremos de una mancuerna como las que se han descrito con todo detalle, a lo largo de este capítulo. Si el modelo con cargas posee a su vez un conector no lineal y un factor de fricción dependiente de la conformación e isotrópico, se obtiene el modelo desarrollado por Dunlap y Leal, presentado a continuación como referencia para el desarrollo de casos más generales.

La repulsión coulombica se simula por medio de cargas puntuales de magnitud q , correspondientes al valor que concuerde con el grado correcto de expansión al equilibrio. Además, se supone que la fuerza coulombica es independiente de la concentración de contracciones en el solvente. Por lo tanto, el efecto de estas pequeñas especies puede simularse alterando el valor de la carga efectiva q .

La ecuación de movimiento de la mancuerna cargada, se presenta a continuación:

$$-\frac{\zeta_0 r'}{\sqrt{Na}} \left(\dot{r}' - \frac{1}{2} \dot{r}' \right) - \frac{6NkT}{R^2} \left(\frac{r'}{1 - (r'/R)^2} \right) - 2kT \nabla \ln \Psi + \frac{2q^2 r'}{\epsilon r'^3} = 0 \quad (3.121)$$

Este modelo, al igual que el precedente sin cargas, muestra un tiempo de relajamiento dependiente de la conformación. Cerca del equilibrio, cuando q es pequeña, el tiempo de relajamiento está dado por (3.24), que es el valor de Zimm para una cadena con interacción hidrodinámica. La dependencia del peso molecular de τ es:

$$\tau \sim (\text{peso molecular})^{\frac{3}{2}} \quad (3.122)$$

En el límite de elevada carga, cuando la molécula se encuentra extendida completamente, el único proceso de relajamiento en el modelo es el movimiento browniano y el tiempo característico es:

$$\tau \sim N^{\frac{3}{2}} \sim (\text{peso molecular})^{\frac{3}{2}} \quad (3.123)$$

Siguiendo el método conocido, se obtiene la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{N}r} \left(\frac{1}{1-r^2} - \frac{E}{3Nr^3} \right) \underline{r} \Psi \right) - \underline{L} \cdot \nabla (\underline{r} \Psi) + \frac{1}{3N^{3/2}} \nabla \cdot \left(\frac{1}{\underline{r}} \nabla \Psi \right) \quad (3.124)$$

La carga efectiva se encuentra contenida en el término adimensional conocido como parámetro de densidad de carga, expresión (3.27), que puede considerarse como una medida de la carga por unidad de longitud del polímero, o como la relación entre la energía electrostática y la térmica.

Para relacionar el comportamiento del modelo con los resultados experimentales, se necesita la estimación independiente de q o de E ; para estos casos, puede utilizarse un valor de E proveniente de la predicción correcta de la expansión en equilibrio para un sistema específico solvente/polielectrólito/contracción. Es posible estimar la densidad de carga real de un polielectrólito, si se conocen el número y la distancia promedio de los grupos cargados. Sin embargo, esto no es práctico y E tiene que determinarse por comparación entre los valores aportados por alguna propiedad macroscópica y las predicciones del modelo (los valores del modelo pueden ser considerablemente mayores, ya que éste, al concentrar las cargas en los extremos de las moléculas, no toma en cuenta la distribución de grupos iónicos en la cadena). La comparación entre los valores teórico y experimental, puede hacerse mediante la determinación del grado de expansión al equilibrio, definido de la manera siguiente:

$$w^2 = \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0} \quad (3.125)$$

siendo $\langle r^2 \rangle_0$ el valor cuadrático medio del vector de configuración cuando $E = 0$. La expansión molecular (2,14), puede determinarse por mediciones de dispersión de luz o viscosidad intrínseca.

Es necesario aclarar que el grado de expansión al e equilibrio es función de N y E, lo que complica el problema. Estudios de birrefringencia en flujo de polímeros no iónicos sugieren que cada subunidad estadística contiene alrededor de treinta monómeros. En consecuencia, dependiendo del peso molecular de la unidad estructural y de su número en la subunidad estadística, N= 100 representa aproximadamente un peso molecular de $O(10^5)$ y N= 1000 de $O(10^6)$.

Trabajando con la ecuación de difusión y efectuando las operaciones convenientes, se obtiene la ecuación de cambio del tensor $\langle \underline{rr} \rangle$.

$$\frac{d}{dt} \langle \underline{rr} \rangle = \underline{\underline{I}} \langle \underline{rr} \rangle + \langle \underline{rr} \rangle \underline{\underline{L}}^T + \frac{2}{3N} \frac{1}{3} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \underline{\underline{I}} - \left\langle \frac{2}{\sqrt{Nr}} \left(\frac{1}{1-r^2} - \frac{E}{3Nr^3} + \frac{1}{3Nr^2} \right) \underline{rr} \right\rangle \quad (3.126)$$

de ésta, surge la ecuación de la magnitud del vector de configuración al equilibrio:

$$(3N+2) \langle r^3 \rangle_0 + E \langle r^2 \rangle_0 - 2 \langle r \rangle_0 - E = 0 \quad (3.127)$$

A partir de la ecuación de difusión puede calcularse la función de distribución al equilibrio, cuya forma es una extensión de la expresión (3.101), con un factor exponencial

que incluye el parámetro de densidad de carga:

$$\Psi_{eq} = J_{eq} \frac{1}{(1-r^2)^{\frac{3N}{2}}} e^{\frac{-3E}{r}} \quad (3.128)$$

El comportamiento de esta función es similar a las de casos anteriores, se aproxima a funciones delta según se incrementen los valores de E y N.

Hasta aquí los comentarios y observaciones tomados de (11), sólo resta mencionar algunos resultados que serán presentados en el capítulo siguiente.

Ahora bien, si se incluyen características anisotrópicas en el coeficiente de fricción, y después de un prolijo desarrollo, se obtienen todas las ecuaciones que fueron presentadas en el caso general (sección 3.5) y que no es necesario reproducir.

5.- Solución concentrada de polielectrólitos.

El postulado más importante sobre el cual se basa gran parte del desarrollo presentado, es la suposición de que las soluciones están muy diluidas, con el objeto de evitar interacciones intermoleculares. Para poder estudiar sistemas de mayores concentraciones, esta suposición ya no funciona y deben hacerse las debidas modificaciones si se quiere

que el modelo conserve su funcionalidad.

Se ha hecho mención del efecto producido por la repulsión eléctrica entre los grupos cargados, que da como resultado un aumento en las dimensiones moleculares. Si a esto se le agrega que el soluto está constituido por moléculas alargadas, rígidas y de tipo filiforme, es factible, debido a las características anisotrópicas que tendrán estas especies en flujo, hacer los cambios que a continuación se presentan.

Si se considera una solución de macromoléculas rígidas y alargadas de longitud L y diámetro d ($L \gg d$), en el intervalo de concentraciones:

$$\frac{1}{L^3} \ll n \ll \frac{1}{dL^2} \quad (3.129)$$

La condición $n \gg L^{-3}$ significa que las moléculas están próximas y existen fuertes entrecruzamientos, mientras que la condición $n \ll 1/dL^2$, experimentalmente quiere decir que la concentración está muy por debajo de la concentración en la cual las moléculas están orientadas en una dirección dada (concentración crítica de la transición isotrópica-nemática). En situaciones comunes, para una molécula con peso molecular de 10^6 , longitud de 1000 \AA y diámetro de 20 \AA , se trata de una concentración crítica entre 0.2 y 5%.

En este caso, las moléculas se difunden en forma

gradual y casi sin obstáculos en dirección axial y están impedidas de moverse perpendicularmente por los obstáculos que representan las otras moléculas, en otras palabras, los movimientos rotacionales están muy restringidos.

Doi y Edwards (10), contribuyeron significativamente al campo de la dinámica de soluciones concentradas de macromoléculas rígidas. Demostraron que:

a) El coeficiente de difusión rotacional en régimen concentrado, varía en la forma siguiente:

$$D_r = B_0 D_{r0} (nL^3)^{-2} \quad (3.130)$$

B_0 es un factor constante que agrupa variables como son la temperatura, la viscosidad del disolvente y la geometría molecular, y D_{r0} es el coeficiente de difusión rotacional en régimen diluido.

b) La expresión del tensor de esfuerzos de una solución concentrada de moléculas rígidas, en el intervalo de concentraciones mencionado, se reduce a la expresión (2.24), porque los términos que involucran fuerzas intermoleculares son despreciables cuando se les compara con el término $\langle rr \rangle$.

Tomando en cuenta la forma del coeficiente de difusión en (a) y recordando que el coeficiente de fricción $\zeta(r)$, es proporcional a la longitud característica de la macromolécula, se puede tratar de incorporar el efecto de la concentra

ción y de la rigidez molecular en el coeficiente de fricción.

De (3.130):

$$D_r \sim L^{-9} \quad (3.131)$$

porque $D_{ro} \sim L^{-3}$.

Entonces para régimen concentrado se postula que el nuevo coeficiente de fricción ζ'' , sea proporcional al cubo de la longitud molecular. Lo anterior significa que se otorga mayor posibilidad de contacto intermolecular, que se traduce en un incremento de la fricción hidrodinámica.

Por tanto queda establecido, con los argumentos anteriores, que el coeficiente de fricción tome la siguiente forma:

$$\zeta'' = \zeta_0 Q'' \quad (3.132)$$

$$Q'' = Q^3 \quad (3.133)$$

Como se verá en el siguiente capítulo, esto queda justificado en el caso de que $E \gg 1$.

Del caso general, se puede pasar directamente al tratamiento de sistemas de moléculas rígidas y alargadas en regímenes concentrados, modificando el coeficiente de fricción en la forma indicada.

Ecuación de difusión:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{3Nq^3} \left(\frac{1}{r} + \frac{d}{1-d} \right) \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \left(\frac{1}{q^3(1-d)} \left(H - \frac{E}{3Nr^3} \right) r - \frac{1}{r} \cdot r \right) \Psi \quad (3.134)$$

De la ecuación de cambio de $\langle rr \rangle$, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales para la solución transitoria.

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = (\alpha(1+\lambda)(1-\epsilon) - \frac{X''}{N\sqrt{Nr}^3}) \langle x^2 \rangle + \alpha(1-\lambda) \langle xy \rangle + \frac{2}{3r^3 N\sqrt{N}} \quad (3.135)$$

$$\frac{d}{dt} \langle y^2 \rangle = (\alpha(1+\lambda)(\epsilon-1) - \frac{X''}{N\sqrt{Nr}^3}) \langle y^2 \rangle - \alpha(1-\lambda) \langle xy \rangle + \frac{2}{3r^3 N\sqrt{N}} \quad (3.136)$$

$$\frac{d}{dt} \langle xy \rangle = -\frac{X''}{N\sqrt{Nr}^3} \langle xy \rangle + \frac{\alpha}{2}(1-\lambda)(\langle y^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) \quad (3.137)$$

$$\frac{d}{dt} \langle z^2 \rangle = -\frac{X''}{N\sqrt{Nr}^3} \langle z^2 \rangle + \frac{2}{3r^3 N\sqrt{N}} \quad (3.138)$$

$$X'' = \frac{4\sqrt{Nr}}{(1-r^2)(\sqrt{Nr}+1)} + \frac{4(3\sqrt{Nr}+2)}{3\sqrt{Nr}(\sqrt{Nr}+1)^2} - \frac{2(\sqrt{Nr}-1)}{Nr^2(\sqrt{Nr}+1)} - \frac{4E}{3\sqrt{Nr}^2(\sqrt{Nr}+1)} \quad (3.139)$$

Condiciones iniciales:

$$\langle x_i x_j \rangle = \frac{2 \delta_{ij}}{3X''} \quad (3.140)$$

Vector de configuración. Magnitud inicial:

$$\begin{aligned} 3N(3N-1)\langle r^4 \rangle_0 + 2\sqrt{N}(6N+3\sqrt{N}-2)\langle r^3 \rangle_0 + (2\sqrt{N}(3\sqrt{N}+E)-3(N^2+1))\langle r^2 \rangle_0 \\ + 2\sqrt{N}(-3N-\sqrt{NE}+2)\langle r \rangle_0 + 3(1-N) - 2E\sqrt{N} = 0 \end{aligned} \quad (3.141)$$

Solución al estado estacionario.

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2(X''(X'' + \alpha\sqrt{N}r^3(1+\lambda)(1-\epsilon)) + \alpha^2 N^3(1-\lambda)^2 r^6)}{3X''(X''^2 + \alpha^2 N^3 r^6((1-\lambda)^2 - (1+\lambda)^2(1-\epsilon)^2))} \quad (3.142)$$

$$\langle y^2 \rangle = \frac{2(X''(X'' - \alpha\sqrt{N}r^3(1+\lambda)(1-\epsilon)) + \alpha^2 N^3(1-\lambda)^2 r^6)}{3X''(X''^2 + \alpha^2 N^3 r^6((1-\lambda)^2 - (1+\lambda)^2(1-\epsilon)^2))} \quad (3.143)$$

$$\langle xy \rangle = \frac{-2\alpha^2 N^3 r^6(1+\lambda)(1-\lambda)(1-\epsilon)}{3X''(X''^2 + \alpha^2 N^3 r^6((1-\lambda)^2 - (1+\lambda)^2(1-\epsilon)^2))} \quad (3.144)$$

$$\langle z^2 \rangle = \frac{2}{3X''} \quad (3.145)$$

Cuadrado del gradiente de velocidades.

$$\begin{aligned} M = N^3 \langle r^6 \rangle (2((1-\lambda)^2 - (1/3)(1+\lambda)^2(1-\epsilon)^2 \\ + X'' \langle r^2 \rangle ((1+\lambda)^2(1-\epsilon)^2 - (1-\lambda)^2)) \end{aligned} \quad (3.146)$$

$$\alpha^2 = \frac{X''^2(X'' \langle r^2 \rangle - 2)}{N} \quad (3.147)$$

4. RESULTADOS.

En la parte inicial de esta obra se resaltó la gran influencia que tienen los cambios de las configuraciones moleculares de soluciones poliméricas, en la existencia de fenómenos macroscópicos asociados con el flujo de fluidos no newtonianos.

Lo hecho en el tercer capítulo para el modelo completo y en cada una de sus variantes, permite tener expresiones de cambio del tensor $\langle \underline{rr} \rangle$ y de cada uno de sus componentes, de manera que pueden emolcurse en la expresión de Kramers para relacionar todos los fenómenos microscópicos ya enunciados, tales como: movimiento browniano, interacciones moleculares, etc., con propiedades reológicas medibles, así como también cambios en la magnitud del vector de configuración, dados por la raíz cuadrada de la traza del mismo tensor.

En la sección 2.1 se hizo referencia, en términos generalizados, a los resultados experimentales de las funciones materiales a régimen permanente y en experimentos de crecimiento de esfuerzos. Actualmente, la cantidad de información experimental sigue siendo insuficiente, principalmente en sistemas diluidos de soluciones poliméricas. Sin embargo, a partir de 1980 se han publicado algunos resultados muy útiles na

ra dar validez a las predicciones del modelo desarrollado en este trabajo y son los siguientes:

Estudios de birrefringencia en flujo (para determinar los cambios de configuraciones de las macromoléculas en flujos fuertes), demostraron que en la mayoría de los casos esta propiedad se correlacionaba muy bien con el valor propio del tensor gradiente de velocidades, $\propto \sqrt{\lambda}$, conocido como intensidad de flujo, que determina el grado de deformación molecular. Esta variable es una combinación del tipo de flujo (λ) y del gradiente de velocidades que implícitamente contiene el tiempo de relajamiento molecular. La correlación desaparecía cuando λ se aproximaba a un valor de cero.

a) Soluciones de polímeros no iónicos (16,18). Se compararon resultados teóricos de una mancuerna con coeficiente de fricción dependiente de la conformación, con los experimentales de soluciones diluidas de poliestireno de alto peso molecular en un disolvente viscoso. En soluciones de mayor concentración se utilizaron óxido de polietileno en agua y poliestireno en tricresil-fosfato.

En estos estudios, se resalta la importancia de considerar la distribución de pesos moleculares y el tiempo de respuesta de las moléculas al flujo, para representar adecuadamente los experimentos.

Se demostró que la distribución de pesos molecula-

res disminuye o elimina el gradiente de velocidades crítico de extensión súbita, que caracteriza los sistemas monodispersos.

Igualmente, quedó determinado que la birrefringencia aumentó monótonicamente con el gradiente de velocidades, siendo lineal su comportamiento a bajas concentraciones.

b) Soluciones de polielectrólitos (25). Se reportan datos de soluciones diluidas y concentradas de poliestireno sulfonado (Na-PSS), en glicerol con cloruro de sodio para tener niveles variables de contracciones.

Es sabido que la configuración de polielectrólitos en una solución en reposo es una función del número de contracciones en el disolvente. A bajos niveles de sal, un polielectrólito fuerte aumenta sus dimensiones considerablemente en un disolvente polar y puede aproximarse a una configuración de barra rígida completamente extendida, si las repulsiones eléctricas son lo suficientemente grandes. Si la concentración de sal es grande, las cargas son cubiertas por nubes de contracciones, disminuyendo las repulsiones y lográndose que el polielectrólito adquiera flexibilidad y que su configuración se aproxime a la que tendría en ausencia de cargas.

A régimen estacionario se determinó lo siguiente:

1.- Los datos para todos los flujos con $\lambda > 0$, se correlacionaban con la intensidad de flujo, de igual forma que para polímeros no iónicos.

2.- Dependiendo de la concentración de sal, existe una clara transición de un comportamiento típico de moléculas rígidas (sin sal), a otro de flexibles (altas concentraciones de sal). El gradiente de velocidades correspondiente al punto de extensión súbita, aumenta con el incremento de NaCl.

3.- La birrefringencia es lineal en cierto intervalo de concentraciones de polímero (50 a 100 ppm), para la mayor concentración de sal. A bajas concentraciones salinas, esta propiedad es no lineal como corresponde a partículas rígidas.

Observaciones a régimen no estacionario:

1.- En flujos cortantes simples aparecieron máximos, cuya magnitud aumentó con la rapidez de corte y con la disminución de la concentración salina (siendo nulos a altas concentraciones de sal); los tiempos necesarios para alcanzar las cimas disminuyen con los gradientes de velocidades y con las cargas.

2.- En flujos hiperbólicos no se encontraron máximos en un amplio intervalo de velocidades de extensión.

En una publicación más reciente (37), se estudió el efecto simultáneo de las concentraciones de polímero y sal en flujos cortantes simples.

Los análisis transitorios muestran las mismas tendencias descritas en párrafos anteriores, a saber: a bajas velocidades de deformación, la birrefringencia aumenta monotónicamente con el tiempo; si los gradientes aumentan aparecen má-

ximos. Soluciones sin sal producen cimas mayores, mientras que las que poseen mayores cantidades de sal no presentan máximos a ninguna rapidez de corte.

Lo más significativo de este artículo, viene a ser la conclusión de que los efectos de la sal añadida y de la concentración de polímero no son independientes, porque los resultados muestran a la birrefringencia dependiente de una combinación de los efectos de fuerza iónica y concentración macromolecular, en vez de hacerlo de la concentración absoluta de sal únicamente.

A continuación se describen en orden cronológico y de manera sucinta, los principales resultados de los primeros casos particulares referidos en la sección 3.6, con el objeto de que puedan compararse simultánea y directamente con los resultados del modelo completo; en la última parte del capítulo se presenta el caso límite correspondiente a las soluciones concentradas de polielectrólitos.

4.1. MACROMOLECULAS SIN CARGAS.

La forma de presentación es la siguiente: Propiedades reológicas y cambios del vector de configuración con el gradiente de velocidades o la intensidad de flujo, para flujos

cortantes simples (flujos débiles que no producen deformaciones moleculares de consideración), y para flujos extensionales (flujos fuertes en los que se alcanzan grandes deformaciones). También se presentan flujos intermedios (conocidos como mixtos), para resaltar la importancia del campo de flujo en la deformación de las cadenas poliméricas.

4.1.1. REGIMEN ESTACIONARIO.

Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3, muestran la magnitud del vector de configuración en función del gradiente de velocidades (α), la primera, y en función de la intensidad de flujo ($\alpha\sqrt{\lambda}$), las segundas; aunque esto representa una ligera diferencia, su interpretación es idéntica.

Para macromoléculas con coeficiente de fricción dependiente de la conformación e isotrópico, considérese la figura 4.1 y la curva correspondiente a un flujo extensional ($\lambda = 1.0$); obsérvese que a pequeños gradientes de velocidades la configuración de las moléculas no se aparta de la poseída en ausencia de flujo, hasta llegar a un punto crítico de extensión súbita ($\alpha \approx 0.3$), en el que se alcanzan extensiones de consideración. Si se sigue el camino inverso, es decir, tomando como punto de partida $\alpha > 0.3$ y disminuyendo, se encuentra

el equivalente al punto crítico de extensión, conocido como punto crítico de contracción súbita. Este comportamiento de histéresis es característico de modelos que incluyen un coeficiente de fricción dependiente de la conformación. Nótese que para flujos tan cercanos a los cortantes, como puede ser el de $\lambda = 3 \times 10^{-4}$, ya se presenta este comportamiento. Además, es importante destacar que la sencillez de este caso no impide que a gradientes de velocidades suficientemente grandes puedan alcanzarse grandes deformaciones moleculares en flujos cortantes simples (lo que representa un caso especial, pues se trata de flujos débiles).

Las figuras 4.2 y 4.3 presentan el mismo comportamiento para el modelo anisotrópico sin y con ineficiencia en la deformación respectivamente. Para esta última, en flujos con $\lambda < 0.01$, las extensiones moleculares son mínimas por la introducción del coeficiente de deslizamiento ϵ . La discontinuidad en flujos de $\lambda = 0.01$ debe interpretarse como una curva de histéresis de gran magnitud.

En lo concerniente a propiedades reológicas, los resultados son los siguientes:

Para el modelo isotrópico, la curva de viscosidad contra gradiente de velocidades, Fig. 4.4, muestra un sorprendente aumento para valores de α de aproximadamente la unidad, que no se ha determinado experimentalmente. La magnitud de N

controla la rapidez de disminución de esta propiedad con el gradiente de velocidades. La inclusión de anisotropía y del Coeficiente de deslizamiento, Fig. 4.5, logra una notable mejora de manera que los resultados son comparables con datos experimentales.

El primer coeficiente de esfuerzos normales Ψ_1 , para los casos isotrópico y anisotrópico con $\epsilon_0 = 0$, manifiestan comportamientos análogos a los de la viscosidad; mientras que si se incluye el coeficiente de deslizamiento, la disminución de la función se logra en todo el intervalo del gradiente de velocidades, Fig. 4.6. Además, la consideración del coeficiente de deslizamiento en los cálculos de las funciones materiales, permite la predicción de un segundo coeficiente de esfuerzos normales, Fig. 4.7, algo imposible para cualesquiera de las modalidades anteriores. Adicionalmente, cálculos del coeficiente N_2/N_1 arrojan valores de aproximadamente -0.10 , en concordancia con resultados experimentales.

Cálculos de viscosidad extensional, Fig. 4.8, indican la existencia de un gradiente crítico, posterior al cual se alcanza un valor asintótico de esta propiedad. La asíntota es proporcional a $N^{3/2}$ y es una consecuencia del conector de Warner que no permite extensiones mayores. La dificultad para producir flujos elongacionales, a régimen permanente, es muy grande, por tanto es imposible la comparación con datos expe-

rimentales.

Las viscosidades extensionales para el modelo anisotrópico, con y sin factor de deslizamiento, son idénticas a gradientes de velocidades elevados. La única diferencia notable, corresponde a pequeños gradientes donde varían los puntos de extensión súbita, Figs. 4.10 y 4.11. En conclusión, en este tipo de flujo, los efectos debidos a ineficiencia en la deformación son despreciables, como se desprende del análisis de la ecuación (3.11) cuando r' se aproxima a su valor máximo.

4.1.2. REGIMEN TRANSITORIO.

Estos resultados corresponden a los que se obtendrían en un experimento de crecimiento de esfuerzos.

Para el modelo isotrópico, el esfuerzo y la primera diferencia de esfuerzos normales, normalizados con respecto al valor al estado estacionario correspondiente a cada gradiente de velocidades, muestran un crecimiento monotónico para pequeños gradientes ($\alpha = 1$), que coincide con la curva del modelo con coeficiente de fricción constante ($Q = 1$), Figs. 4.12 y 4.13, y máximos para gradientes de magnitudes superiores. Debe notarse que las cimas de la primera diferencia de esfuerzos normales, son menores que las del esfuerzo y el tiem

po para alcanzarlas es mayor, de acuerdo a resultados experimentales.

El mecanismo de predicción del máximo consiste en que la molécula, parcialmente extendida, gira y alcanza la orientación en la que hace su máxima contribución al esfuerzo, antes de alcanzar su orientación y extensión correspondientes al régimen permanente. La figura 4.14, muestra las variaciones del cuadrado de la magnitud del vector de configuración amplificadas por el factor de escala N ; puede apreciarse, para $\alpha=10$, que se alcanza una longitud molecular máxima antes de llegar al régimen permanente.

Al introducir anisotropía con $\epsilon_0 = 0$, Fig. 4.15, se reducen los máximos y son observados a tiempos posteriores que en el caso isotrópico. La reducción en la magnitud de los máximos se debe a que la fuerza de fricción es mayor en el sentido transversal que en el longitudinal. Si se considera el coeficiente de deslizamiento, Fig. 4.16, los componentes del movimiento rotacional de las moléculas se incrementan, produciéndose un aumento en los máximos del esfuerzo. La mayor rigidez molecular que se logra con $\epsilon_0 = 1$, produce que la molécula gire antes de alcanzar el régimen estacionario, lo que en cantidades macroscópicas se manifiesta como oscilaciones, detectadas en sistemas que involucran menos flexibilidad molecular. Nótese, en las figuras 4.17 y 4.18, el efecto de la ine

ficiencia en la deformación en las escalas de tiempo y en las extensiones y rotaciones moleculares.

En flujos extensionales, Figs. 4.19 (caso isotrópico), 4.20 y 4.21, se reproducen cualitativamente las formas de las curvas experimentales de soluciones concentradas, indicando que este tipo de comportamiento es independiente de la concentración. Esto significa que sólo se llega a estados estacionarios a velocidades de extensión pequeñas (para el caso del coeficiente de fricción constante, se alcanzan regímenes permanentes en ambas velocidades). Nuevamente se muestra que los efectos del coeficiente de deslizamiento son irrelevantes en este tipo de flujo, aunque es claro que existe un corrimiento hacia la derecha de las curvas en las que se tomó en cuenta la ineficiencia en la deformación.

4.2. POLIELECTROLITOS.

4.2.1. REGIMEN ESTACIONARIO.

En situaciones en equilibrio, la repulsión de las cargas aumenta las dimensiones moleculares y para valores muy grandes del parámetro de densidad de carga E , las moléculas pueden estar completamente extendidas, figura 4.22. Las impli

caciones de este fenómeno se presentarán posteriormente. La figura 4.22 también es útil para comprobar que E y N, se encuentran relacionados en una forma directa.

Para el caso isotrópico de soluciones diluidas de polielectrólitos, Dunlap y Leal (1984), reportaron un diagrama de flujos mixtos en el que se conservaban las características del caso no iónico. Si se tiene que $E \leq 1$, persisten las curvas de histéresis y los puntos críticos de extensión y contracción súbitas. Sin embargo, al aumentar el parámetro de densidad de carga, el punto de extensión disminuye notoriamente sin importar el tipo de flujo. Esto es una consecuencia directa del aumento de las dimensiones de las moléculas en ausencia de flujo y de los efectos asociados con el factor de fricción variable. Lo que significa que a mayor repulsión coulombica, aumentan las dimensiones moleculares, y el factor de fricción hidrodinámica se incrementa también y el gradiente de velocidades necesario para alcanzar el punto crítico se reduce. Conforme aumente el valor de E, el punto crítico disminuye hasta que el vector de configuración crece monótonicamente con el gradiente de velocidades. Al suceder esto, la molécula reacciona al flujo como una partícula rígida o ligeramente flexible y únicamente se orienta.

El efecto de la repulsión eléctrica para el caso anisotrópico con desaligamiento, en flujos débiles, puede observar

se en las figuras 4.23 y 4.24. Nótese la gran magnitud del fenómeno de histéresis y que, en comparación con el caso no iónico, el número de estados estacionarios múltiples aumenta.

En flujos fuertes ($\lambda = 1.0$), Fig. 4.25, se manifiesta con claridad el efecto de las cargas en la disminución de los gradientes críticos (transición flexible-rígida), y en el aumento de las dimensiones moleculares.

La función viscosidad para el modelo isotrópico (11), se caracteriza por su aumento a cero rapidez de corte, debido al incremento del tamaño molecular al aumentar E. Para cargas muy elevadas, la solución disminuye su viscosidad para todo gradiente de velocidades, reflejando la transición hacia una estructura rígida. La aparición del máximo para valores de E entre cero y diez (recordar el caso de polímeros sin cargas), es una consecuencia del aumento de la fricción al acrecentarse la extensión molecular.

El modelo anisotrópico con ineficiencia en la deformación, Fig. 4.26, logra resultados más acordes con la realidad, ya que se obtiene una viscosidad decreciente con el aumento del gradiente de velocidades y para todo valor del parámetro de densidad de carga.

En un flujo hiperbólico, la viscosidad elongacional para ambos modelos (isotrópico y anisotrópico), Fig. 4.27, comparte las mismas características: aumenta con la velocidad de

elongación y con la repulsión coulombica; se observa la dependencia de la magnitud del vector de configuración con la rapidez de extensión incluyendo los estados múltiples, los gradientes críticos y la histéresis. El valor límite a elevadas extensiones es común a todos los valores de E , porque es el valor que corresponde a la extensión máxima y al alineamiento con el eje principal de deformación del flujo. Obsérvese que el valor asintótico final del caso isotrópico no iónico, coincide con los obtenidos para los casos iónicos, por la misma razón enunciada antes. No existe verificación experimental de este comportamiento, ni siquiera a concentraciones más elevadas.

4.2.2. REGIMEN TRANSITORIO.

En simulaciones de experimentos de crecimiento de esfuerzos al inicio de un flujo cortante, el modelo isotrópico predice máximos de mayor magnitud al aumentar las cargas. Para el modelo anisotrópico se presentan gráficas de las funciones materiales y del cuadrado de la magnitud del vector de configuración para varios valores del parámetro de carga y para dos gradientes de velocidades diferentes, con el objeto de poder comparar los efectos de ambas variables.

Con gradientes de velocidades pequeños ($\alpha = 1$), el

crecimiento en el esfuerzo cortante es monótono con cargas débiles, figura 4.28; si éstas aumentan aparecen máximos como en casos anteriores. Los máximos de la primera diferencia de esfuerzos normales, figura 4.29, son menores que los del esfuerzo y se presentan a tiempos mayores. La segunda diferencia de esfuerzos normales, Fig. 4.30, muestra un comportamiento similar; debe observarse el pronunciado mínimo que aparece después del máximo, en magnitud es comparable a la del correspondiente máximo. La figura 4.31, $N(r^2)$ contra tiempo, corrobora la aparición de los máximos, debido a que éstos son mayores entre más grande sea la extensión molecular cuando se alcanza la orientación del máximo esfuerzo. El aumento de las dimensiones moleculares por causa de una elevada densidad de carga, afecta considerablemente la magnitud del máximo en el esfuerzo y su influencia es mayor considerando que el grado de extensión es reducido en un flujo cortante.

Las figuras de la 4.32 a la 4.35, reproducen las anteriores pero a un gradiente de velocidades mayor ($\alpha = 10$). Aparecen oscilaciones aun en cargas muy pequeñas, ya que los efectos de fricción introducidos por la anisotropía y la ineficiencia en la deformación, son acompañados por la rigidez producida por la repulsión eléctrica. Al inicio del flujo, las moléculas son materialmente "sorprendidas", dando lugar a rotaciones más drásticas antes de llegar a régimen estacionario.

Nótese que en la figura 4.34 el máximo sobrepasa, en valor absoluto, al mínimo subsecuente.

En flujo extensional planar a régimen transitorio, no se observan máximos al inicio del flujo, debido a que la orientación del máximo esfuerzo es también el eje asintótico de orientación a tiempos largos. Se muestran resultados para $\alpha = 1$, Figs. 4.36 y 4.37, en las que se alcanzan estados estacionarios; y para $\alpha = 10$, Figs. 4.38 y 4.39, no se llega a regímenes permanentes, ni siquiera sin cargas. Se observa que el efecto del parámetro de carga E , es reducir el tiempo requerido para lograr el régimen permanente a una velocidad de elongación específica.

4.2.3. INTRODUCCION DEL FACTOR DE EXPANSION EN EL COEFICIENTE DE FRICCIÓN.

Resultados experimentales de birrefringencia en flujos cortantes simples (37), indican comportamiento lineal a bajos niveles de repulsión coulombica. En caso contrario, el crecimiento es asintótico y claramente no lineal con la rapidez de deformación, Fig. 4.40.

Las gráficas 4.41 y 4.42 (la segunda es una ampliación de la primera), muestran la tendencia cualitativa de los

resultados experimentales; para altas concentraciones salinas y $\alpha \geq 5$, aparece una región en la que convergen las curvas y para $\alpha \leq 3$, excluyendo valores muy cercanos a cero, el comportamiento es lineal para todas las cargas.

Debe recordarse que el tiempo de relajamiento del modelo, sufre una transición de \ominus a $\oplus\sqrt{N}$, al incrementarse la magnitud del vector de configuración. Esto se refleja en el aumento del coeficiente de fricción $\zeta = \zeta(r)$, al crecer $\langle r \rangle$ de $O(1/\sqrt{N})$ a $O(1)$. El aumento de la densidad de carga produce un incremento proporcional en el factor de expansión al equilibrio (Ec. 3.125), lo que a su vez repercute positivamente en las dimensiones de $\langle r \rangle_0$. El efecto del crecimiento de esta última variable se refleja en el aumento del término Q (Ec. 3.29), por tanto, se postula la siguiente expresión funcional:

$$Q = Q(r, w) \quad (4.1)$$

Lo anterior viene a colación, porque hasta este punto, las dimensiones moleculares al equilibrio no se habían tomado en cuenta en ninguno de los análisis anteriores.

Si el coeficiente de fricción se multiplica por el factor de expansión, con el propósito de tomar en cuenta la fricción intrínseca que poseen las moléculas en virtud de su tamaño o extensión inicial, se obtienen resultados como los mostrados en las gráficas 4.43 y 4.44, en las que se mejora

considerablemente el estado observado en las dos anteriores, en cuanto a la predicción de los resultados experimentales, figura 4.40.

En los estados transitorios, figuras 4.45 y 4.46, la inclusión o la exclusión del factor de expansión no altera la forma de las curvas experimentales, Fig. 4.47, pero debe notarse la diferencia de escalas en las dos modalidades, siendo mucho mayor, como era de esperarse, en las curvas con coeficientes de fricción mayor. Para $E \leq 0.1$ parece no haber diferencias notables.

4.3. SOLUCIONES CONCENTRADAS DE POLIELECTROLITOS.

Al hacer la muy breve relación del trabajo de Doi y Edwards, se subrayó que se trataba de moléculas rígidas y alargadas con la relación d/L próxima a cero. Se han visto los efectos asociados a la anisotropía, al coeficiente de deslizamiento (que imparte cierta rigidez molecular) y a la repulsión coulombica o indirectamente al grado de salinidad de la solución. Para asegurar que una macromolécula se encuentre totalmente extendida, ésta debe noseer una densidad de carga del orden de 10^5 (Fig. 4.22), para $N=1000$ en el modelo completo, es decir, dos órdenes de magnitud mayores a la E máxima usada hasta este punto, a pesar de esto, se presentarán los mismos

niveles de cargas con el fin de poder efectuar comparaciones directas con las situaciones precedentes, pero haciendo notar que $E = 1000$ corresponde al valor mínimo posible de aplicación de este caso.

La presentación de resultados conserva el orden hasta ahora seguido: flujos mixtos, propiedades reológicas y cambios del vector de configuración en regímenes, primero estacionario y luego transitorio.

4.3.1. REGIMEN ESTACIONARIO.

En flujos mixtos, la gráfica 4.48, muestra el grado de extensión molecular en función del valor propio del tensor gradiente de velocidades. El efecto principal de la variable E se nota en el claro aumento de las dimensiones moleculares al equilibrio. No se observan, ni siquiera vestigios, de puntos de extensión súbita. El fenómeno de histéresis que provoca la existencia de estados estacionarios múltiples, desaparece por completo; la gráfica denota con seguridad, que se trata de moléculas rígidas o ligeramenta flexibles.

La figura 4.49 se presenta para demostrar el efecto de las cargas en un flujo débil ($\lambda = 0.0$): obsérvese que se alcanzan extensiones cercanas a la longitud máxima posible aun-

que se incluya el coeficiente de deslizamiento. Si se traza la misma gráfica, pero para un flujo extensional, Fig. 4.50, las longitudes finales son mayores que las del caso anterior y se consiguen con velocidades de extensión que no sobrepasan la décima parte de los gradientes de velocidades del flujo constante. Lo anterior pone de manifiesto el concepto de fuerza de un flujo.

Las funciones materiales, figuras 4.51, 4.52 y 4.53, muestran valores superiores a los hasta ahora encontrados, como corresponde a soluciones concentradas. Las tres funciones para $E \leq 100$, presentan el mismo comportamiento anómalo de soluciones diluidas no iónicas de moléculas isotrópicas. La aparición del máximo en cada una de estas curvas, es consecuencia del aumento de fricción al incrementarse la extensión de las moléculas, es decir, en bajos niveles de cargas, el efecto de fricción hidrodinámica domina la repulsión coulombica necesaria para proporcionar la rigidez y extensión que lleve a la aplicación de la teoría de soluciones concentradas. Sin embargo, como se había mencionado, el coeficiente de fricción propuesto para soluciones concentradas se justifica en el caso de moléculas rígidas ($E > 1000$).

Con lo especificado en los primeros párrafos de esta sección y después del análisis gráfico, no sobra decir que los resultados en los que $E \leq 1000$, representan situaciones hi

potéticas que deben omitirse en este caso límite.

El cociente Ψ_2/Ψ_1 es negativo y se verifica que $\Psi_2 < \Psi_1$.

La viscosidad extensional, figura 4.54, muestra un crecimiento monotónico hasta llegar al valor correspondiente a las mayores extensiones posibles.

4.3.2. REGIMEN TRANSITORIO.

Las siguientes figuras muestran resultados de experimentos de crecimiento de esfuerzos. En flujos cortantes simples, Fig. 4.55, 4.56 y 4.57, se siguen conservando las formas de las curvas experimentales y sus correspondencias en tamaños de máximos y tiempos para llegar a ellos.

Los máximos no son debidos a rotaciones, sino a efectos de fricción por el gran tamaño y rigidez de las macromoléculas y a cambios de orientación y acomodamientos antes de alinearse con el flujo. Para la segunda diferencia de esfuerzos normales, sobresalé el hecho de la desaparición de valores mínimos antes de alcanzar el régimen permanente.

El aumento desmesurado de las escalas de tiempo, es producto de la relación inversa entre el gradiente de velocidades adimensional, que es muy pequeño, y el tiempo de relajación

miento molecular ($\alpha = \delta \odot$).

En el flujo extensional, figura 4.58, se alcanzan estados estacionarios, debido a la magnitud reducida de la ra pidez de extensión.

Finalmente, en la figura 4.59, se muestra el efecto estrictamente director o de orientación que tiene el campo de flujo en el comportamiento molecular, ya que se manifiesta una extensión constante.

5. CONCLUSIONES.

Antes de la realización de este trabajo, existían publicaciones que reportaban resultados, ya sea de moléculas con un coeficiente de fricción dependiente de la conformación, anisotrópico y con ineficiencia en la deformación durante el flujo (27), o bien de moléculas con cargas y un coeficiente de fricción isotrópico (11). Aquí, partiendo de algunos resultados anteriores y de las aportaciones de los trabajos mencionados, se conformó un modelo que, desde el enfoque seguido, tiene características de general en soluciones diluidas de polieletrólitos y puede hacerse, con algunas modificaciones, el tratamiento de sistemas de mayores concentraciones.

Las novedades presentadas son:

- a) Cálculo de propiedades de flujo y de variaciones conformacionales, a régimen no estacionario, para el modelo anisotrópico con ineficiencia en la deformación.
- b) Cálculo de propiedades de flujo y variaciones de la magnitud del vector de configuración, en regímenes estacionario y transitorio, para el modelo del inciso anterior con cargas, en soluciones diluidas (modelo completo) y concentradas.
- c) Las variaciones conformacionales se complementaron con cálculos de birrefringencia, pues es la propiedad que experimen-

talmento se mide.

d) Se estudió la posibilidad de incluir el factor de expansión al equilibrio en el coeficiente de fricción, tratando de tomar en cuenta las dimensiones moleculares iniciales; al comparar el efecto de esta modificación con datos de reciente aparición, los resultados fueron positivos.

A pesar de la escasez de información experimental, principalmente en lo que atañe a flujos extensionales, las propiedades reológicas predichas no contradicen los datos experimentales existentes.

Pueden hacerse simulaciones de otras clases de experimentos, relajación de esfuerzos por ejemplo, cambiando las condiciones iniciales del sistema de ecuaciones diferenciales en cada uno de los casos para aumentar la información disponible y reforzar la validez del modelo.

En relación con la inclusión del factor de expansión, la comparación entre los resultados experimentales y los del modelo representa una alternativa para desarrollar modelos más completos, al superar mecanismos adicionales o características moleculares dignas de tomarse en cuenta.

6. REFERENCIAS.

- 1.- Atkin, R. J., Fox, N. "An Introduction to the Theory of Elasticity", Longman, U.S.A., 1980.
- 2.- Billmeyer, F. W. "Textbook of Polymer Science", John Wiley & Sons, Tokyo, 1971.
- 3.- Bird, R. B., J. Non-Newtonian Fluid Mech. 5:1-12(1979).
- 4.- Bird, R. B., Armstrong, R. C., Hassager, O. "Dynamics of Polymeric Liquids", V. I, John Wiley & Sons, U.S.A., 1977.
- 5.- Bird, R. B., Armstrong, R. C., Hassager, O. "Dynamics of Polymeric Liquids", V. II, John Wiley & Sons, U.S.A., 1977.
- 6.- Bird, R. B., Dotson, P. J., Johnson, N. L., J. Non-Newt. Fluid Mech., 7:213-235(1980).
- 7.- Böttcher, C. J. F. "Theory of Electric Polarization", V. I, Elsevier Scientific Publishing Company, The Netherlands, 1973.
- 8.- Chow, Chuen-Yen, "An Introduction to Computational Fluid Mechanics", John Wiley & Sons, U.S.A., 1979.
- 9.- Christiansen, R. L., Bird, R. B., J. Non-Newt. Fluid Mech., 3:161-177(1977/1978).
- 10.- Doi, M., Edwards, S. F., J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 2, 918-932(1978).
- 11.- Dunlap, P. N., Leal, L. G., Rheol. Acta, 23:238-249(1984).
- 12.- Eisenberg, A., King, M. "Ion-Containing Polymers", V. 2, Academic Press, U.S.A., 1977.

- 13.- Feller, W. "An Introduction to Probability Theory and Its Applications", V. 1, 3rd Ed., John Wiley & Sons, U.S.A., 1970.
- 14.- Flory, P. J. "Statistical Mechanics of Chain Molecules", John Wiley & Sons, U.S.A., 1969.
- 15.- Fuller, G. G., Ph. D. Thesis, California Institute of Technology, U.S.A., 1980.
- 16.- Fuller, G. G., Leal, L. G., Rheol. Acta, 19:580-600(1980).
- 17.- Fuller, G. G., Leal, L. G., J. Non-Newt. Fluid Mech., 8:271-310(1981).
- 18.- Fuller, G. G., Leal, L. G., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19:557-587(1981).
- 19.- Harris, J. "Rheology and Non-Newtonian Flow", Longman, Great Britain, 1977.
- 20.- Hess, W. Proc. IX Intl. Congress on Rheology, México, 1984.
- 21.- Hinch, E. J., Phys. Fluids, 20(10):S22-S30(1977).
- 22.- King, M., Eisenberg, A., J. Chem. Phys., 57(1):482-491 (1972).
- 23.- Kowblansky, M., Zema, P., Macromolecules, 14:1451-1456 (1981).
- 24.- Kowblansky, M., Zema, P., Macromolecules, 15:788-791(1982).
- 25.- Leal, L. G., Proc. IX Intl. Congress on Rheology, México, 1984.
- 26.- Phan-Thien, N., Atkinson, J. D., Tanner, R. I., J. Non-Newt. Fluid Mech., 3:309-330(1978).

- 27.- Phan-Thien, N., Manero, O., Leal, L. G., Rheol. Acta, 23:151-162(1984).
- 28.- Halston, A., Rabinowitz, P. "A First Course in Numerical Analysis", 2nd Ed., McGraw-Hill Kogakusha, Japan, 1981.
- 29.- Rosser, R. W., et al, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 16:1031-1040(1978).
- 30.- Rouse, P. E., J. Chem. Phys., 21(7):1272-1280(1953).
- 31.- Samuels, R. J. "Structured Polymer Properties. The Identification, Interpretation, and Application of Crystalline Polymer Structure", John Wiley & Sons, U.S.A., 1974.
- 32.- Slattery, J. C. "Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua", McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1972.
- 33.- Tanner, R. I., Stehrenberger, W., J. Chem. Phys. 55(4): 1958-1964(1971).
- 34.- Tanner, R. I., Trans. Soc. Rheol., 19(1):37-65(1975).
- 35.- Tanner, R. I., Trans. Soc. Rheol., 19(4):557-582(1975).
- 36.- Warner, H. R., Ind. Eng. Chem. Fundam., 11(3):379-387(1972).
- 37.- Zebrowski, B. E., Fuller, G. G., J. Rheol., 29(6):943-954(1985).
- 38.- Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 24(2):269-278(1956).

7. RELACION DE FIGURAS.

Para evitar confusiones en la interpretación de las figuras, se hacen las siguientes aclaraciones en lo que a nomenclatura se refiere.

Factor de fricción constante: $Q = 1$.

Factor de fricción variable e isotrópico: $Q = Q(r)$.

En el caso de que aparezca la palabra "anisotrópico", se tiene un coeficiente de fricción dependiente de la conformación y de la variable δ .

El coeficiente de deslizamiento puede tomar los valores de uno o cero, según se incluya o no, la ineficiencia en la deformación durante el flujo.

Si se considera el factor de expansión al equilibrio en el coeficiente de fricción: $Q = Q(W, r)$.

Los valores al estado estacionario, en gráficas de regímenes transitorios, se simbolizan con la literal que representa la propiedad con el superíndice ∞ .

Tipo de flujo: λ .

Número de subunidades estadísticas: N .

Densidad de carga: E .

Gradiente de velocidades: α .

FIGURAS.

- 2.1. Flujo cortante simple estacionario.
- 2.2. Crecimiento de esfuerzos al inicio de un flujo cortante simple.
- 2.3. Aparato de Taylor (15).
- 3.1. Modelos moleculares.
- 3.2. Manguerna elástica.
- 3.3. Expresiones para la fuerza del conector de una manguerna.
- 3.4. Comparación entre las expresiones de Hooke, Warner y Langvin (5).
- 3.5. Efecto de la concentración de contracciones en la configuración molecular al equilibrio.
- 4.1. Vector de configuración contra gradiente de velocidades.
- 4.2. Vector de configuración contra valor propio del tensor gradiente de velocidades; modelo anisotrópico, $\epsilon_0 = 0$.
- 4.3. Vector de configuración contra valor propio del tensor gradiente de velocidades; modelo anisotrópico, $\epsilon_0 = 1$.
- 4.4. Viscosidad contra gradiente de velocidades; coeficientes de fricción constante y variable (isotrópico).
- 4.5. Viscosidad contra gradiente de velocidades; modelos isotrópico y anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.6. Primer coeficiente de esfuerzos normales; modelos isotrópico y anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.

- 4.7. Segundo coeficiente de esfuerzos normales; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.8. Viscosidad extensional contra gradiente de velocidades; coeficientes de fricción constante y variable (isotrópico).
- 4.9. Viscosidad extensional contra gradiente de velocidades; modelos isotrópico y anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.10. Viscosidad extensional contra gradiente de velocidades; modelos isotrópico y anisotrópico con $\epsilon_0 = 0$.
- 4.11. Viscosidad extensional contra gradiente de velocidades; modelos isotrópico y anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.12. Esfuerzo cortante contra tiempo; coeficientes de fricción constante y variable (isotrópico).
- 4.13. Primera diferencia de esfuerzos normales contra tiempo; coeficientes de fricción constante y variable (isotrópico).
- 4.14. $N \langle r^2 \rangle$ contra tiempo; coeficientes de fricción constante y variable (isotrópico).
- 4.15. Esfuerzo cortante contra tiempo; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 0$.
- 4.16. Esfuerzo cortante contra tiempo; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.17. $N \langle r^2 \rangle$ contra tiempo; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 0$.
- 4.18. $N \langle r^2 \rangle$ contra tiempo; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.19. Esfuerzo extensional contra tiempo; coeficientes de fric

ción constante y variable (isotrópico).

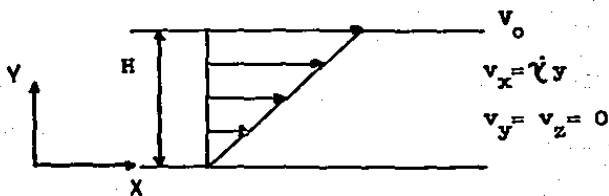
- 4.20. Esfuerzo extensional contra tiempo; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 0$.
- 4.21. Esfuerzo extensional contra tiempo; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.22. Vector de configuración contra densidad de carga; modelo anisotrópico.
- 4.23. Vector de configuración contra gradiente de velocidades, para $E = 1.0$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.24. Vector de configuración contra gradiente de velocidades, para $E = 100.0$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.25. Vector de configuración contra gradiente de velocidades, $\lambda = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.26. Viscosidad contra gradiente de velocidades; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$, para diferentes valores de densidad de carga.
- 4.27. Viscosidad extensional contra gradiente de velocidades, para diferentes valores de densidad de carga; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.28. Esfuerzo cortante contra tiempo, $\alpha = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.29. Primera diferencia de esfuerzos normales contra tiempo, $\alpha = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.30. Segunda diferencia de esfuerzos normales contra tiempo,

- $\alpha = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.31. $N \langle r^2 \rangle$ contra tiempo, $\alpha = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.32. Esfuerzo cortante contra tiempo, $\alpha = 10$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.33. Primera diferencia de esfuerzos normales contra tiempo, $\alpha = 10$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.34. Segunda diferencia de esfuerzos normales contra tiempo, $\alpha = 10$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.35. $N \langle r^2 \rangle$ contra tiempo, $\alpha = 10$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.36. Esfuerzo extensional contra tiempo, $\alpha = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.37. $N \langle r^2 \rangle$ contra tiempo, $\alpha = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.38. Esfuerzo extensional contra tiempo, $\alpha = 10$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.39. $N \langle r^2 \rangle$ contra tiempo, $\alpha = 10$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.40. Birrefringencia contra gradiente de velocidades, $\lambda = 0$; datos experimentales de Zebrowski y Fuller (37).
- 4.41. Birrefringencia contra gradiente de velocidades, $\lambda = 0$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 0$, sin factor de expansión al equilibrio.

- 4.42. Birrefringencia contra gradiente de velocidades. Esta gráfica es una ampliación de la anterior.
- 4.43. Birrefringencia contra gradiente de velocidades, $\lambda = 0$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 0$, coeficiente de fricción dependiente de la conformación y del factor de expansión.
- 4.44. Birrefringencia contra gradiente de velocidades. Esta gráfica es una ampliación de la anterior.
- 4.45. Birrefringencia contra tiempo, $\alpha = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$, coeficiente de fricción independiente del factor de expansión.
- 4.46. Birrefringencia contra tiempo, $\alpha = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$, coeficiente de fricción dependiente de la conformación y del factor de expansión.
- 4.47. Birrefringencia contra tiempo, $\lambda = 0$; datos experimentales de Zebrowski y Fuller (37).
- 4.48. Vector de configuración contra valor propio del tensor gradiente de velocidades, $E = 1000$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.49. Vector de configuración contra gradiente de velocidades, $\lambda = 0$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.50. Vector de configuración contra gradiente de velocidades, $\lambda = 1$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.51. Viscosidad contra gradiente de velocidades, para diferentes valores de densidad de carga; modelo anisotrópico

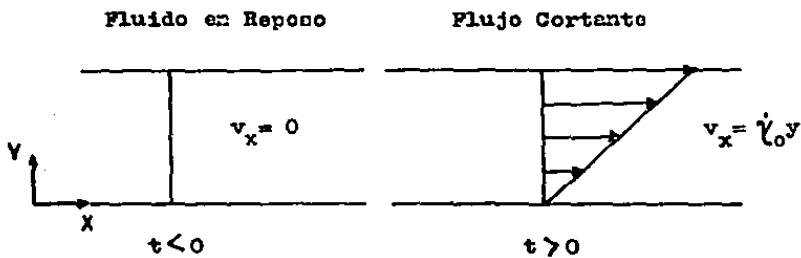
con $\epsilon_0 = 1$.

- 4.52. Primer coeficiente de esfuerzos normales contra gradiente de velocidades, para diferentes valores de densidad de carga; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.53. Segundo coeficiente de esfuerzos normales contra gradiente de velocidades, para diferentes valores de densidad de carga; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.54. Viscosidad extensional contra gradiente de velocidades, para diferentes valores de densidad de carga; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.55. Esfuerzo cortante contra tiempo, $\alpha = 0.001$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.56. Primera diferencia de esfuerzos normales contra tiempo, $\alpha = 0.001$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.57. Segunda diferencia de esfuerzos normales contra tiempo, $\alpha = 0.001$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.58. Esfuerzo extensional contra tiempo, $\alpha = 0.0001$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.
- 4.59. $N \langle r^2 \rangle$ contra tiempo, $\alpha = 0.0001$; modelo anisotrópico con $\epsilon_0 = 1$.



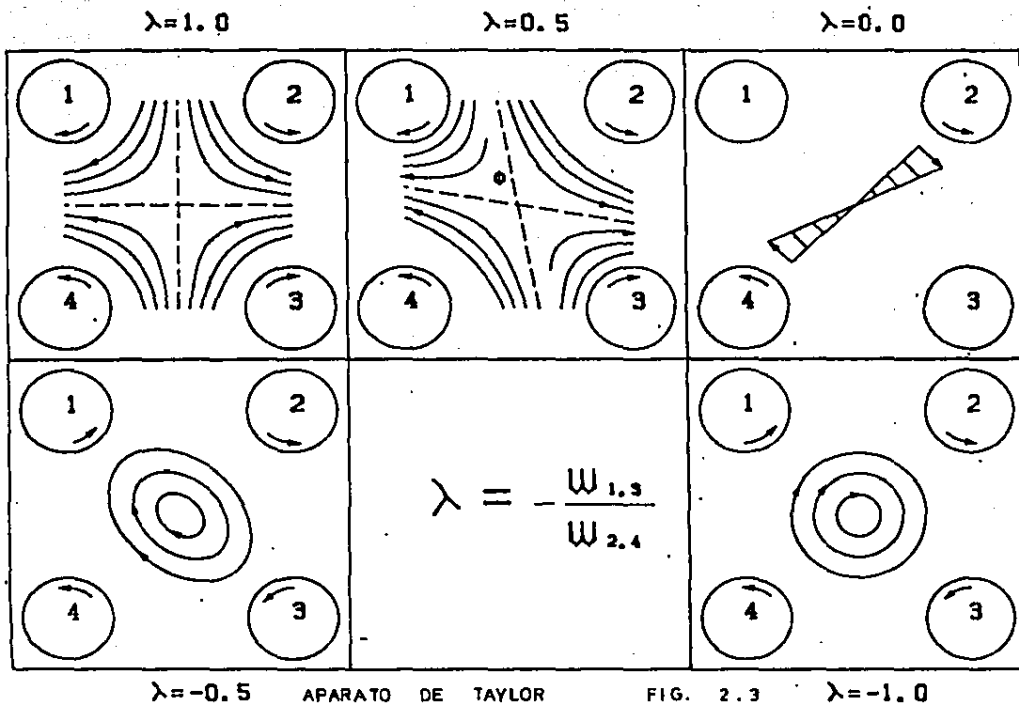
Flujo Cortante Simple Estacionario.

FIG. 2.1



Crecimiento de Esfuerzos al Inicio de un Flujo Cortante Simple.

FIG. 2.2



MODELOS MOLECULARES


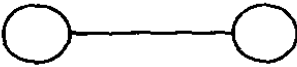
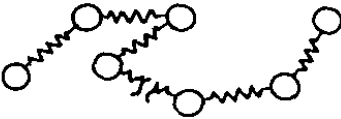
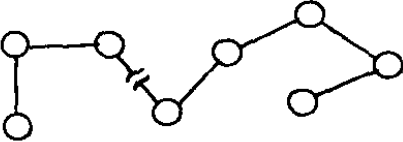
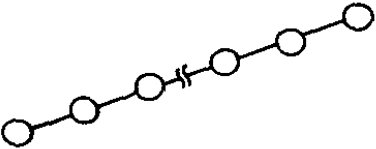
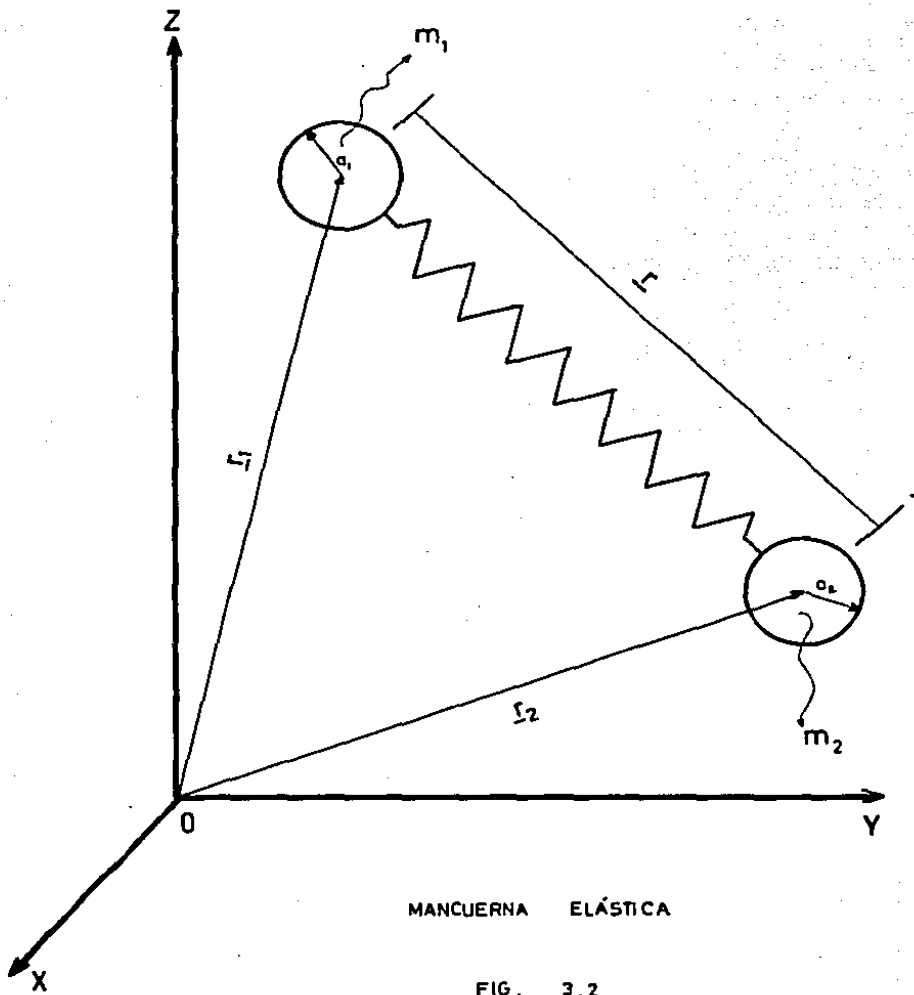
MANCUERNA ELÁSTICA	
MANCUERNA RÍGIDA	
ROUSE	
KRAMERS	
SHISHKEBOB	

FIG. 3.1



Expresiones para la Fuerza del Conector de una Mancuerna.	
Hooke	$\underline{F} = HR$
Fraenkel	$\underline{F} = H \left(1 - \frac{R_0}{R} \right) R$
Tanner	$\underline{F} = HR \quad R < R_0$
Warner	$\underline{F} = \frac{H}{1 - (R/R_0)^2} R \quad R < R_0$
Langevin	$\underline{F} = H \chi^{-1}(R/R_0) \quad \chi(x) = \coth x - x^{-1}$

FIG. 3.3

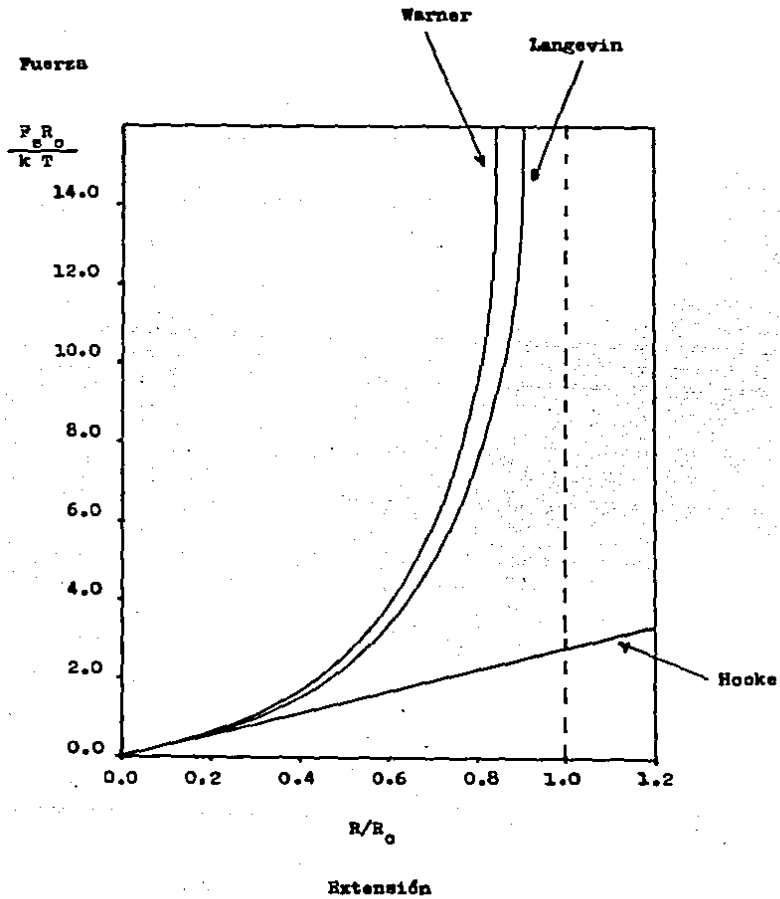
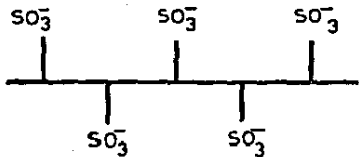


FIG. 3.4



ALTA IONIZACIÓN.
 CONFIGURACIÓN RÍGIDA
 EXTENDIDA

Na⁺
 CONTRAÍÓN

BAJA IONIZACIÓN.
 CONFIGURACIÓN FLEXIBLE
 CONTRAÍDA



EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CONTRAÍONES EN
 LA CONFIGURACIÓN MOLECULAR AL EQUILIBRIO.

FIG. 3.5

VECTOR DE CONFIGURACION

$\times 10^{-1}$

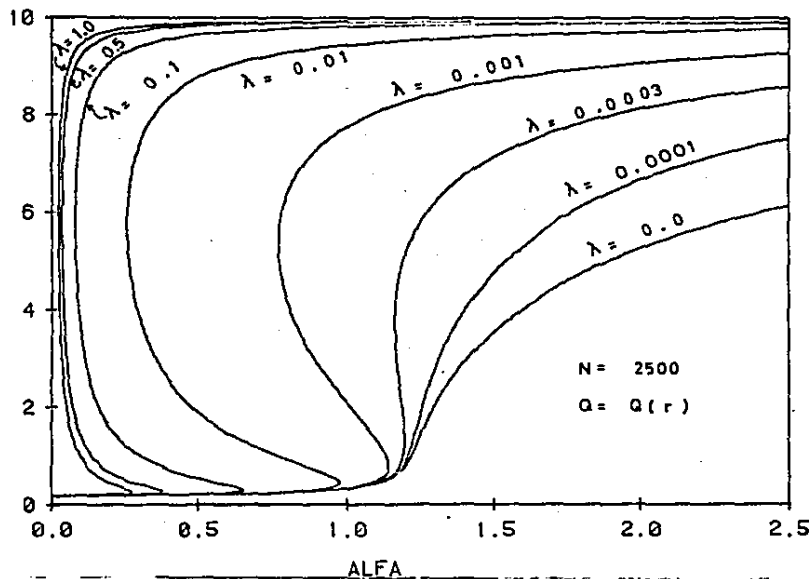


FIG. 4.1

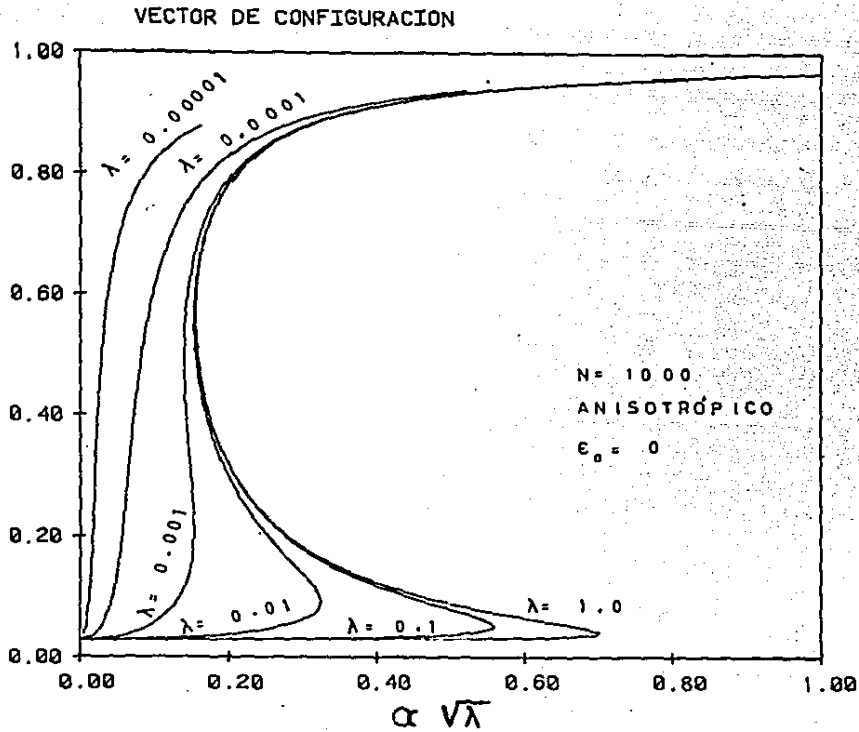


FIG. 4.2

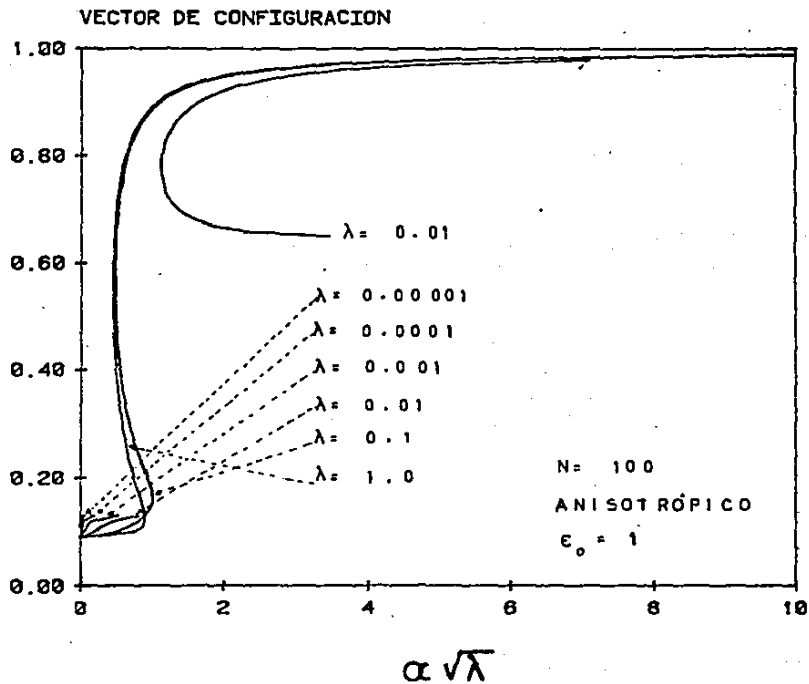


FIG. 4.3

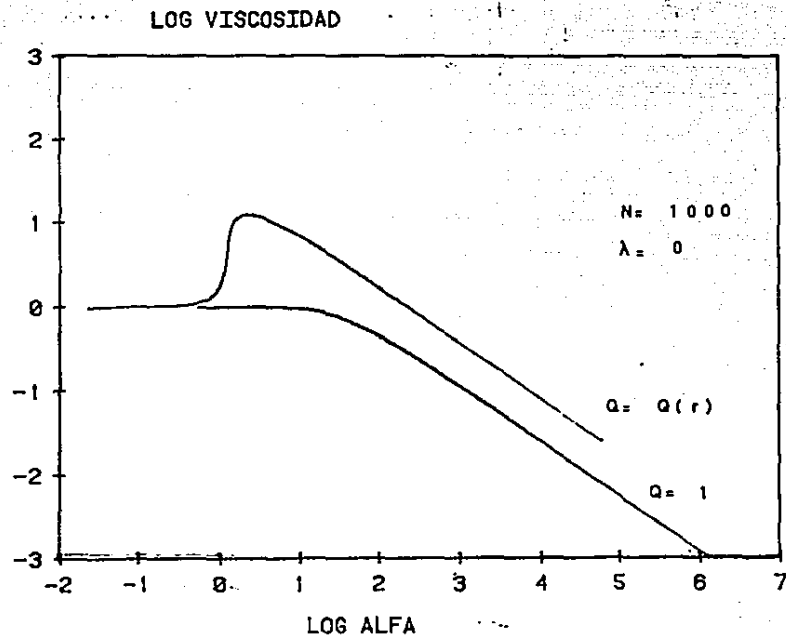


FIG. 4.4

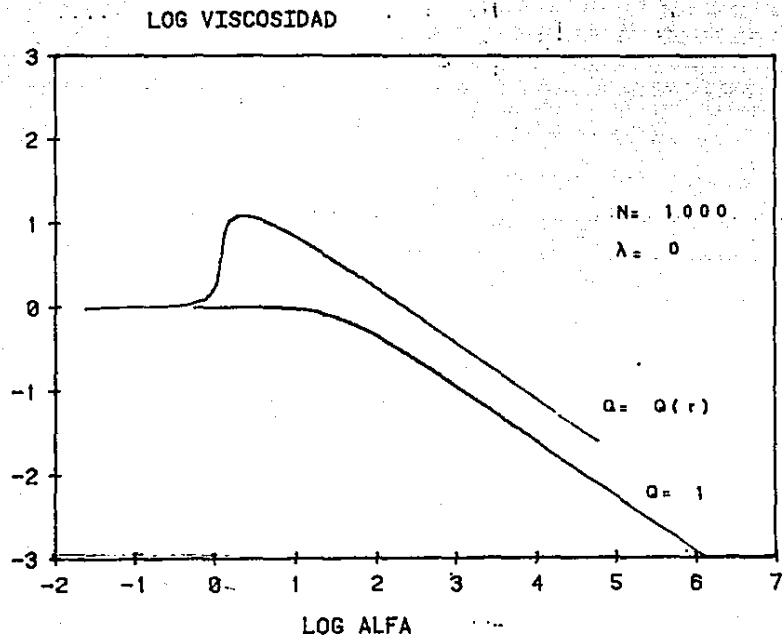


FIG. 4.4

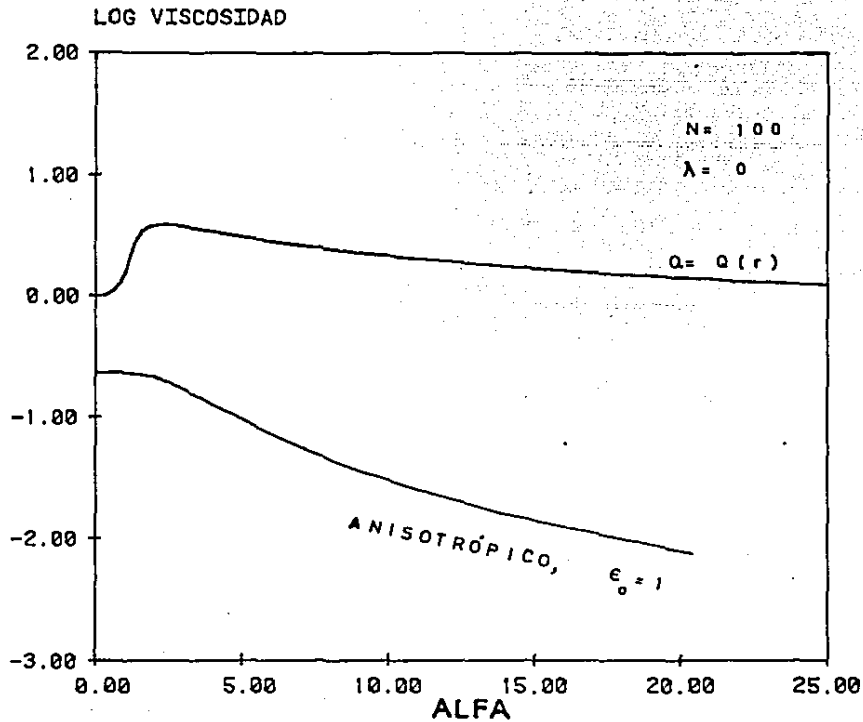


FIG. 4.5

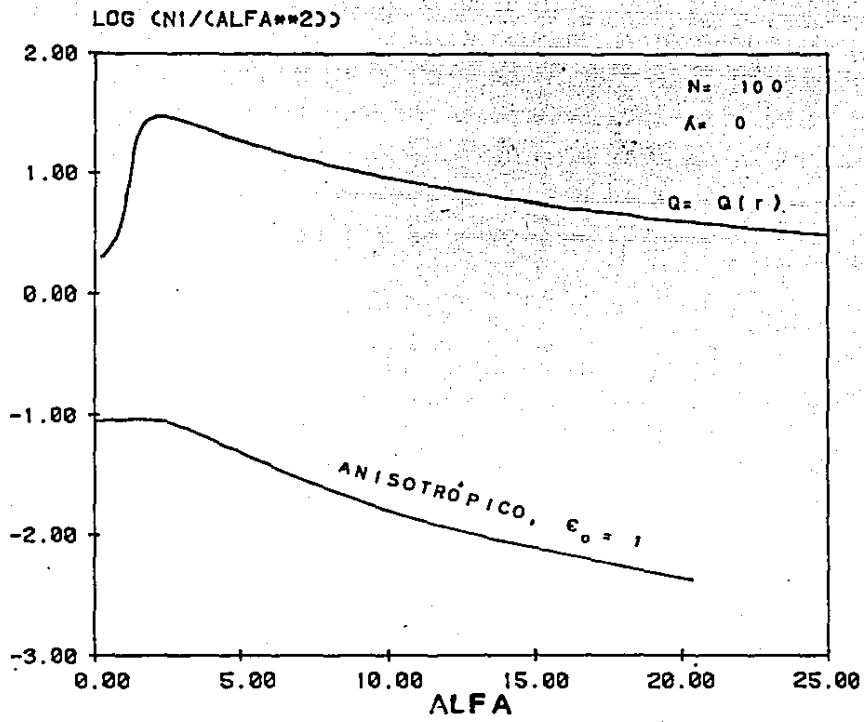


FIG. 4.6

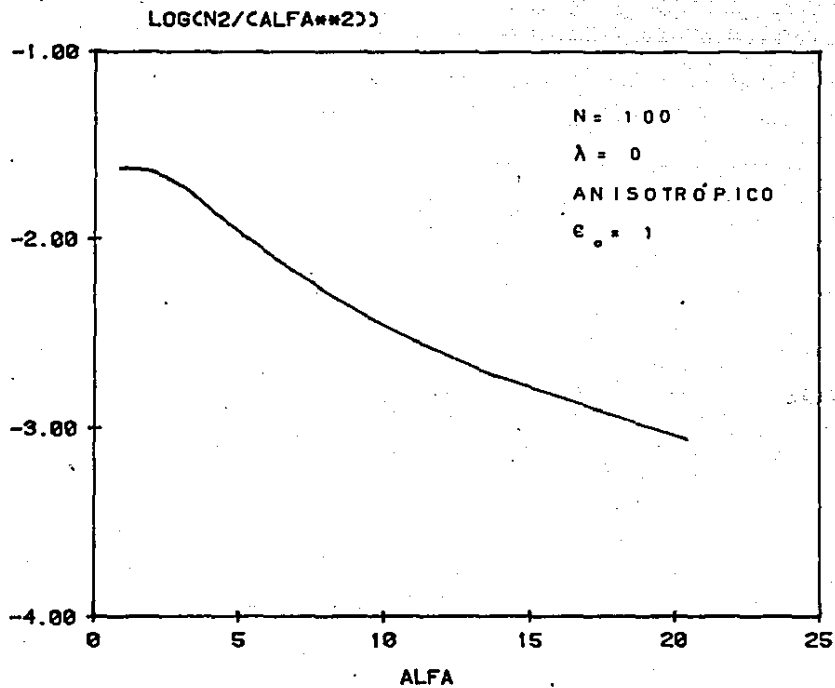


FIG. 4.7

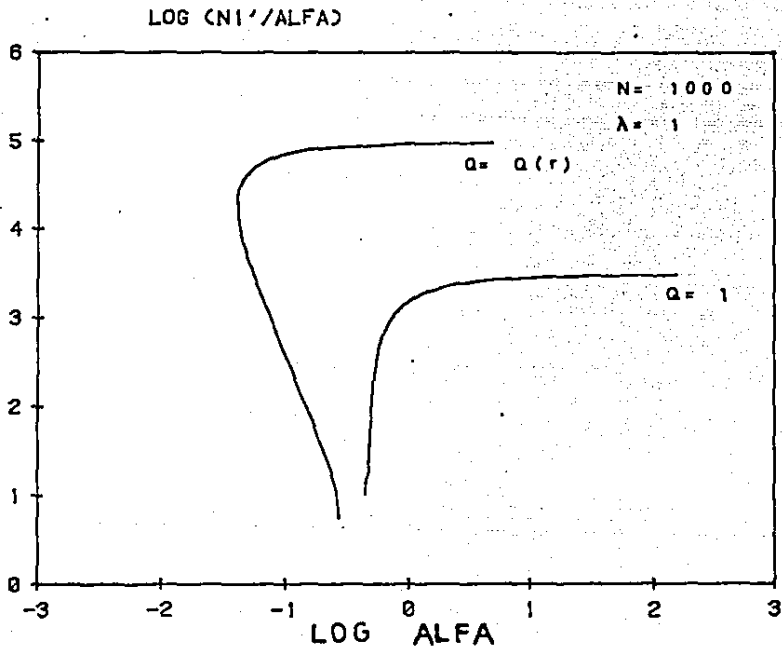


FIG. 4.8

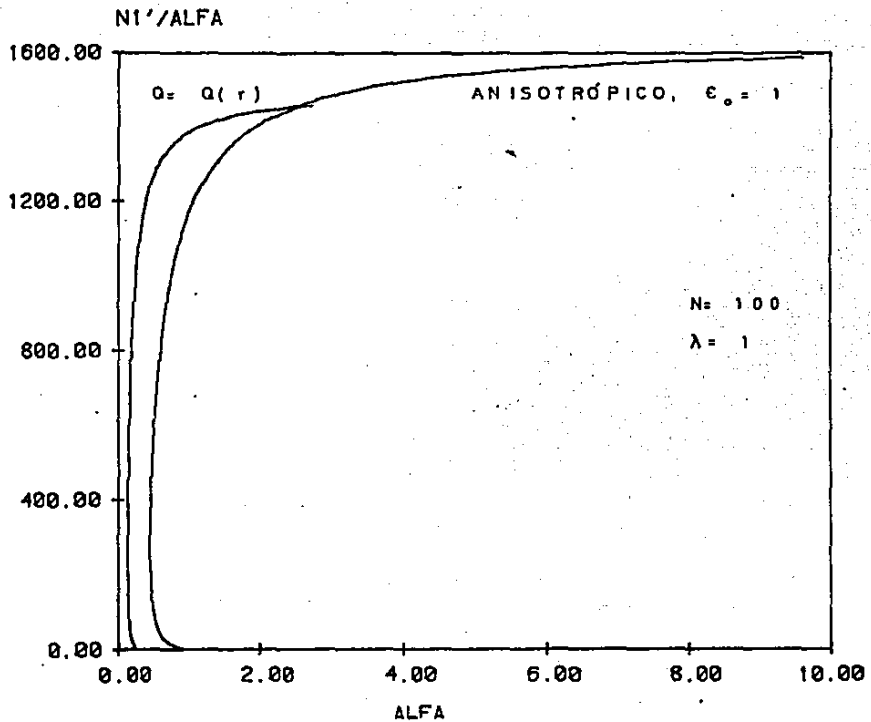


FIG. 4.9

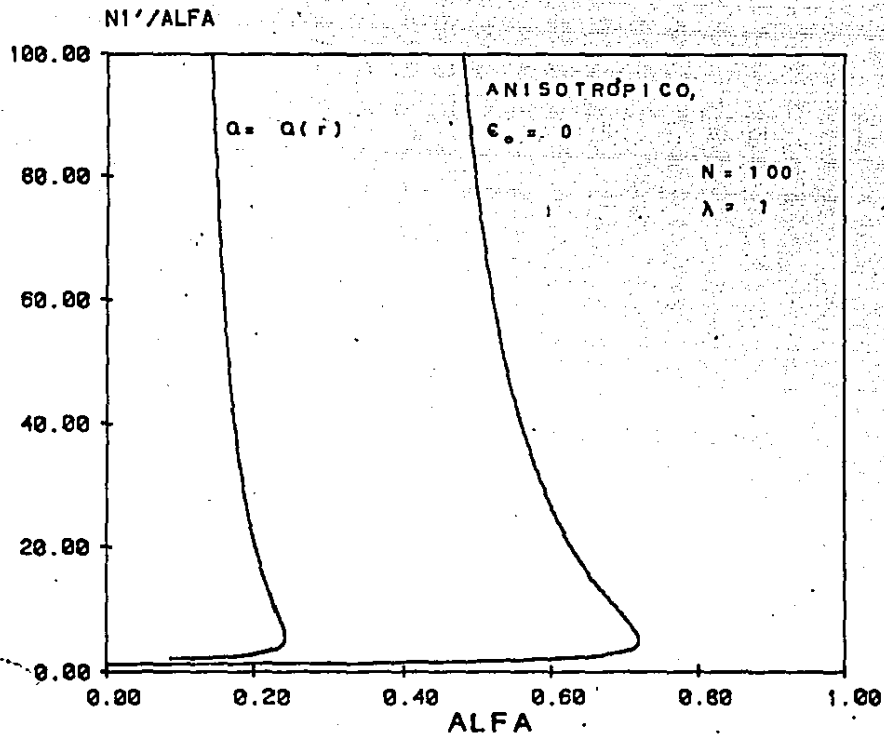


FIG. 4.10

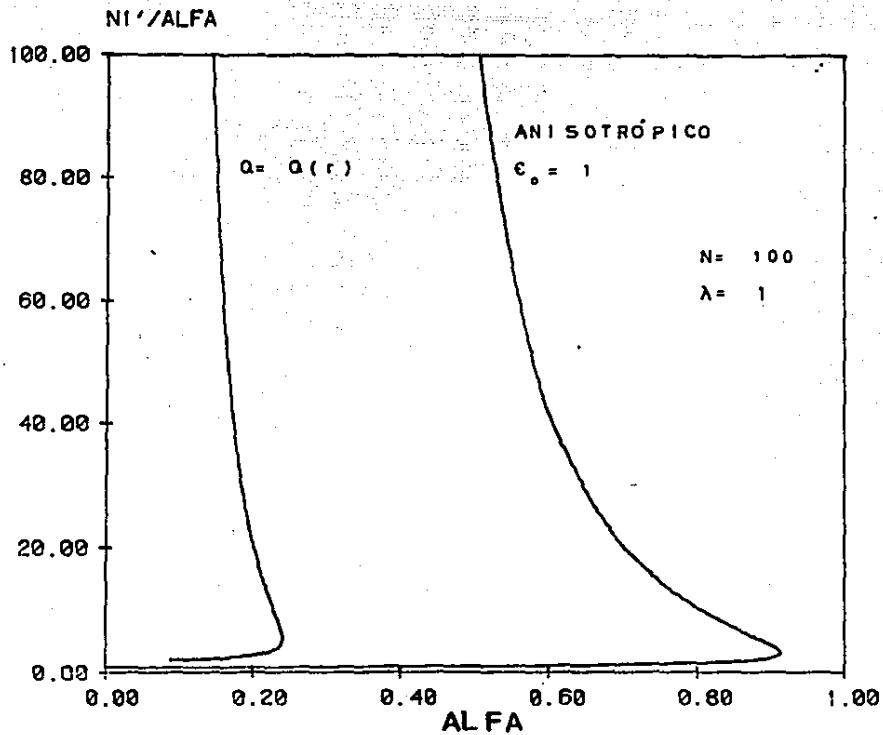


FIG. 4.11

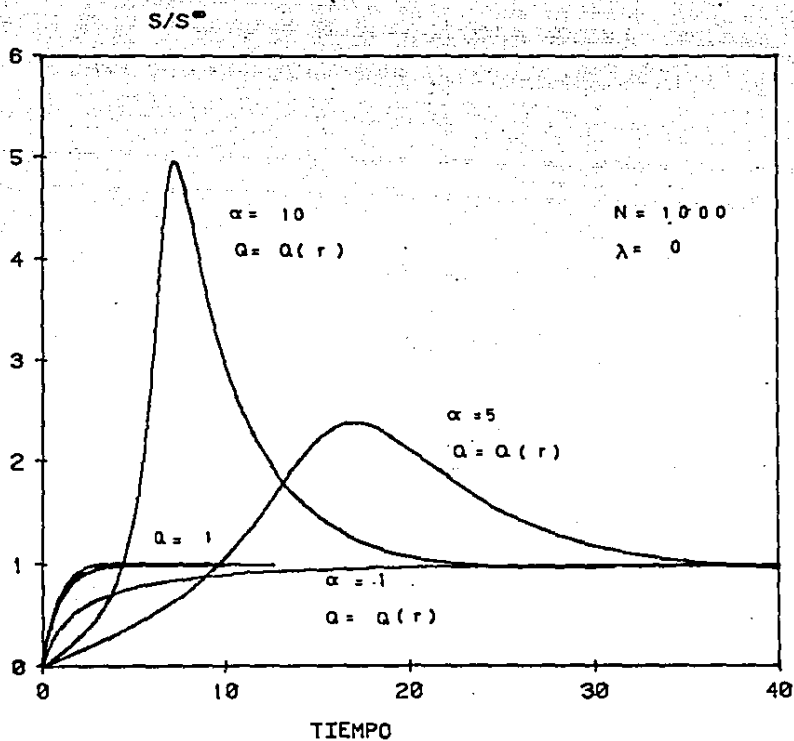


FIG. 4-12

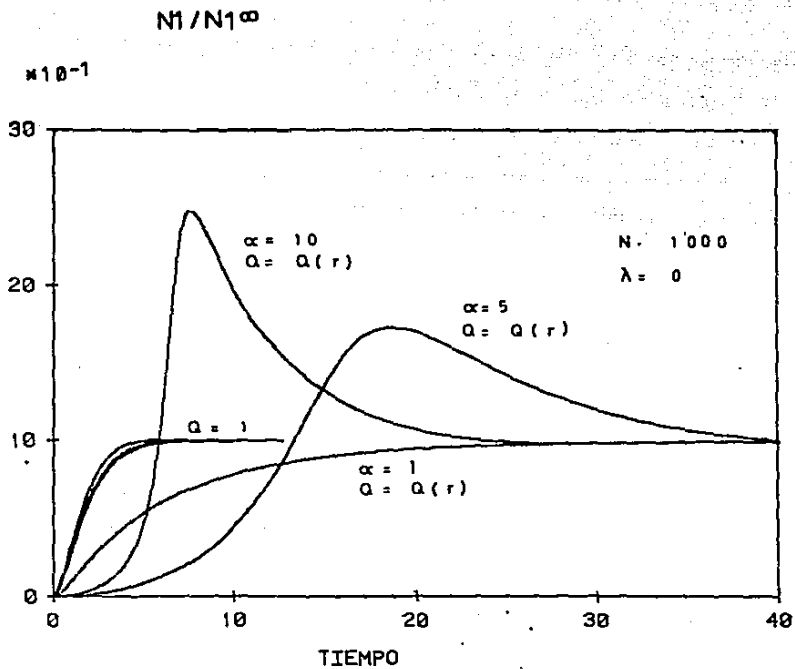


FIG. 4.13

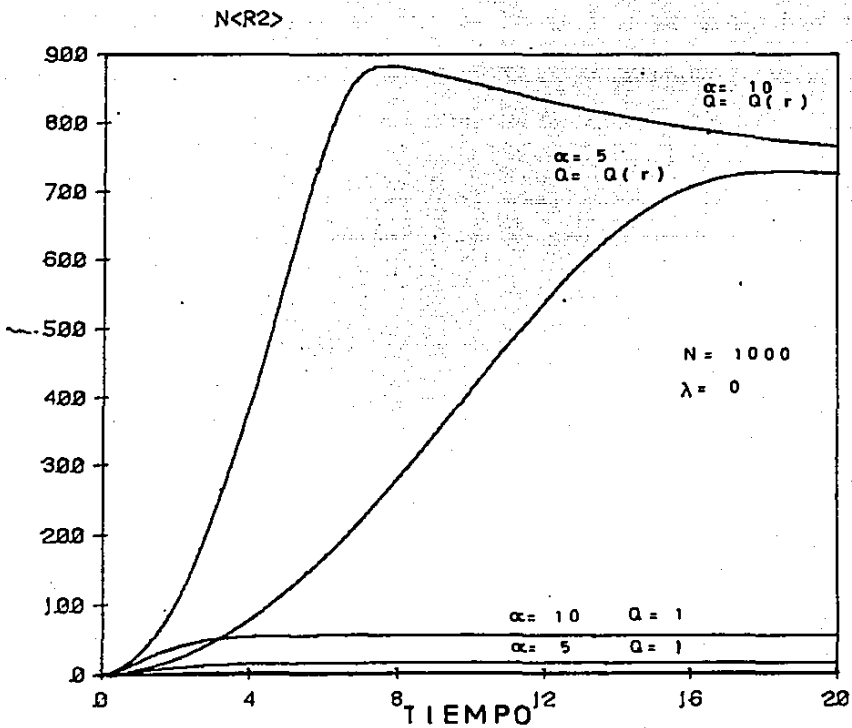


FIG. 4.14

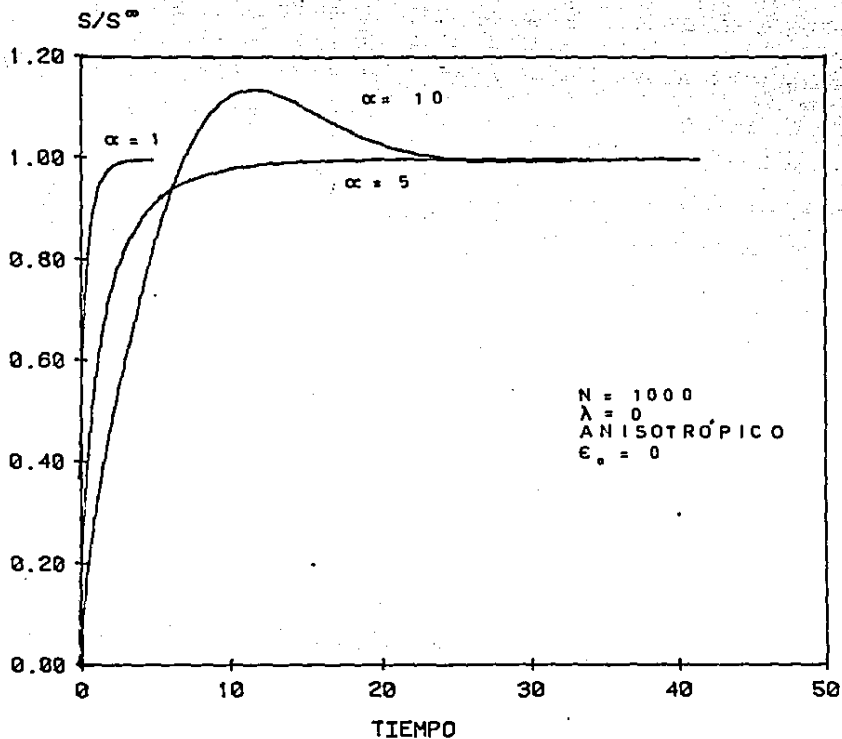


FIG. 4.15

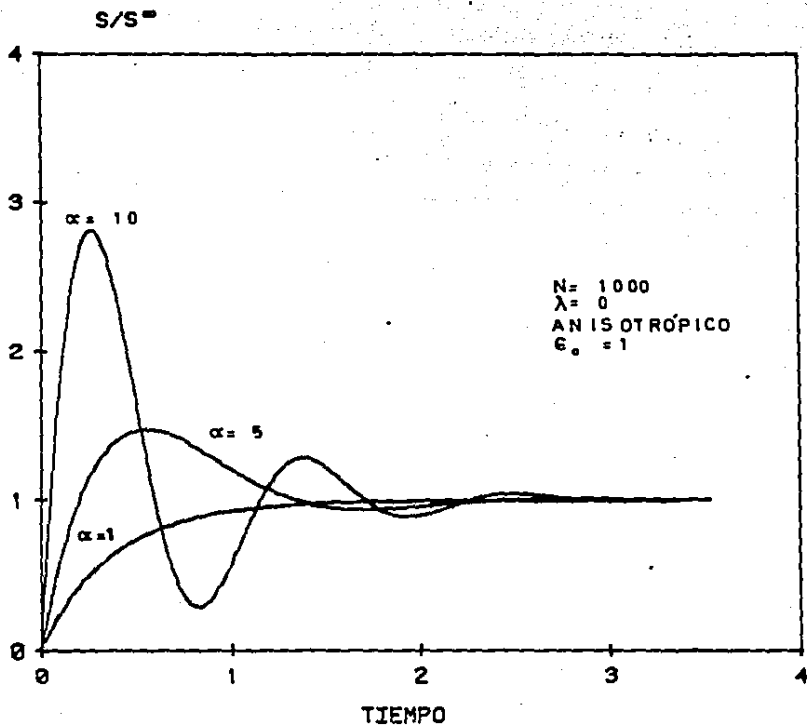


FIG. 4.16

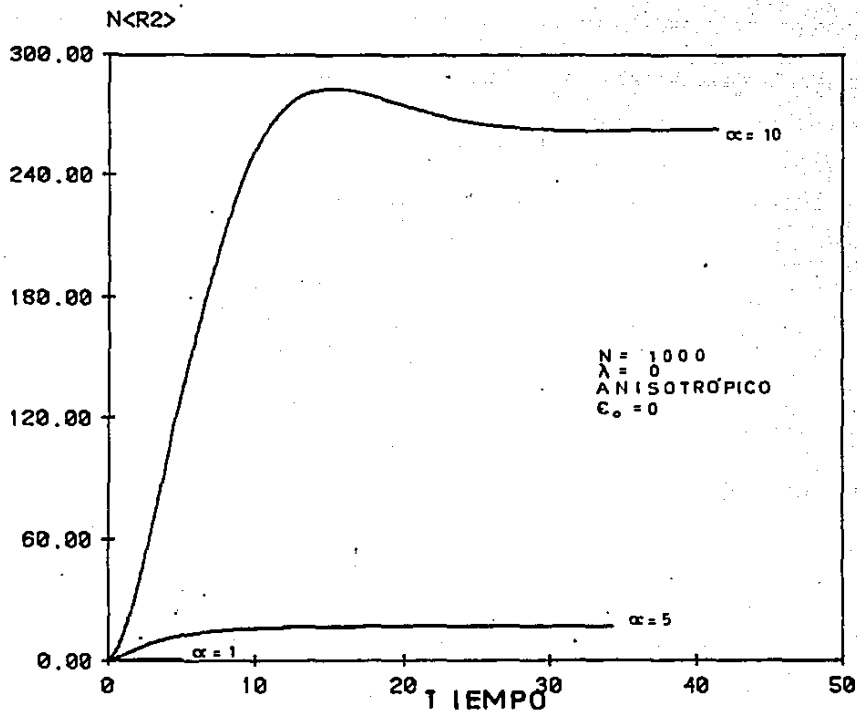


FIG. 4.17

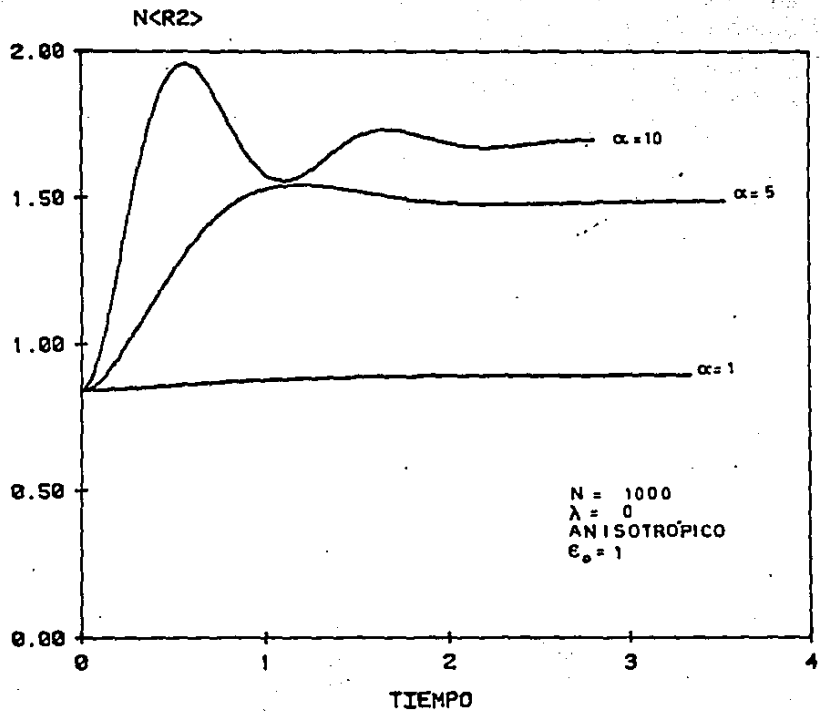


FIG. 4.18

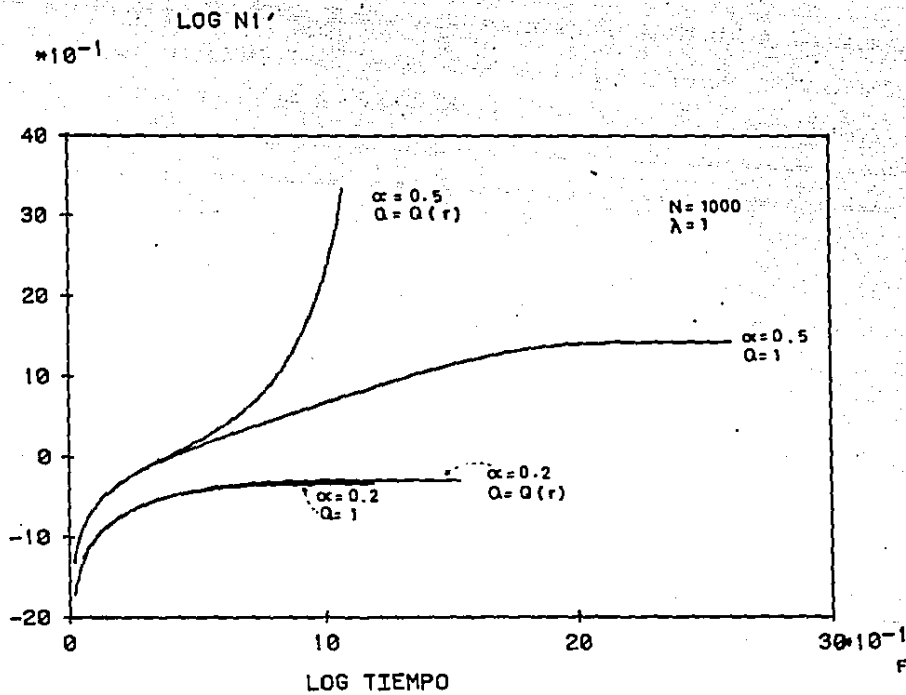


FIG. 4.19

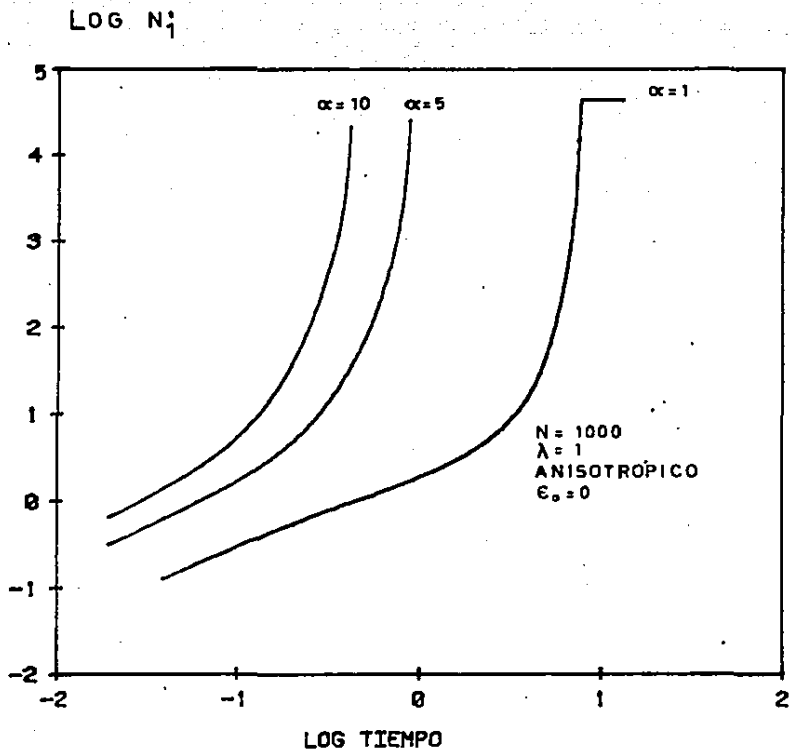


FIG. 4.20

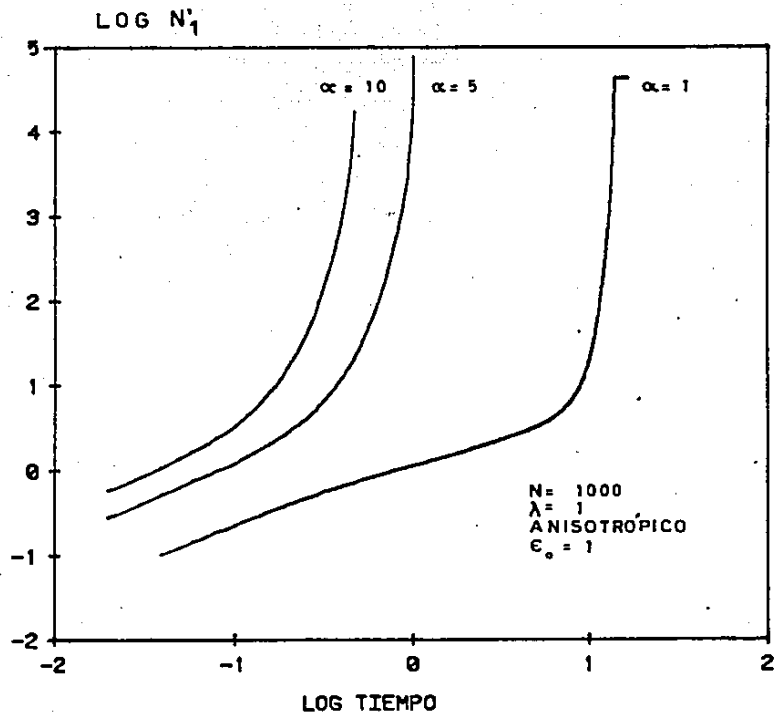


FIG. 4.21

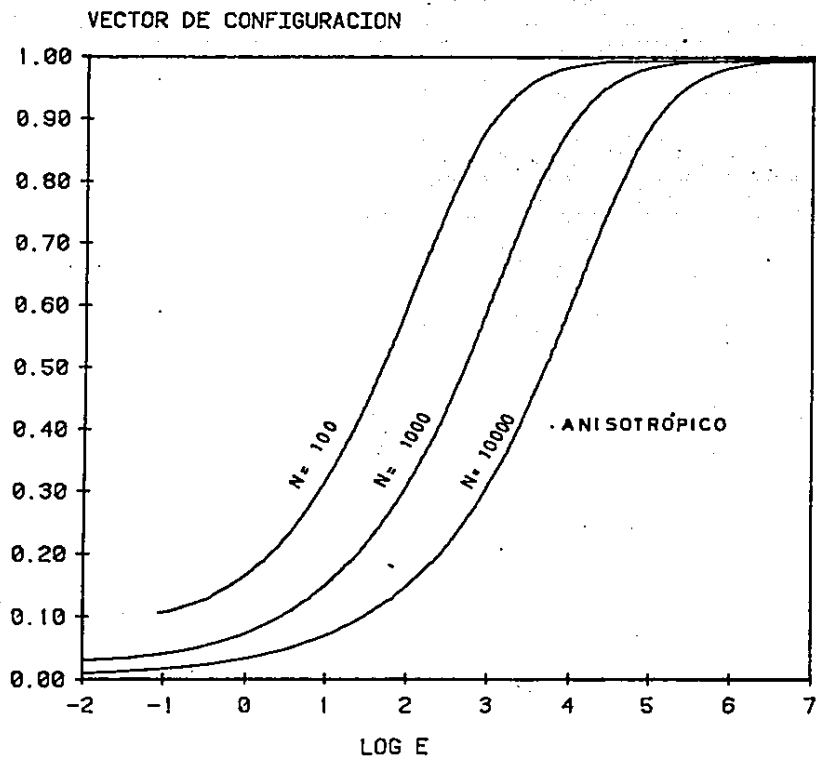


FIG. 4.22

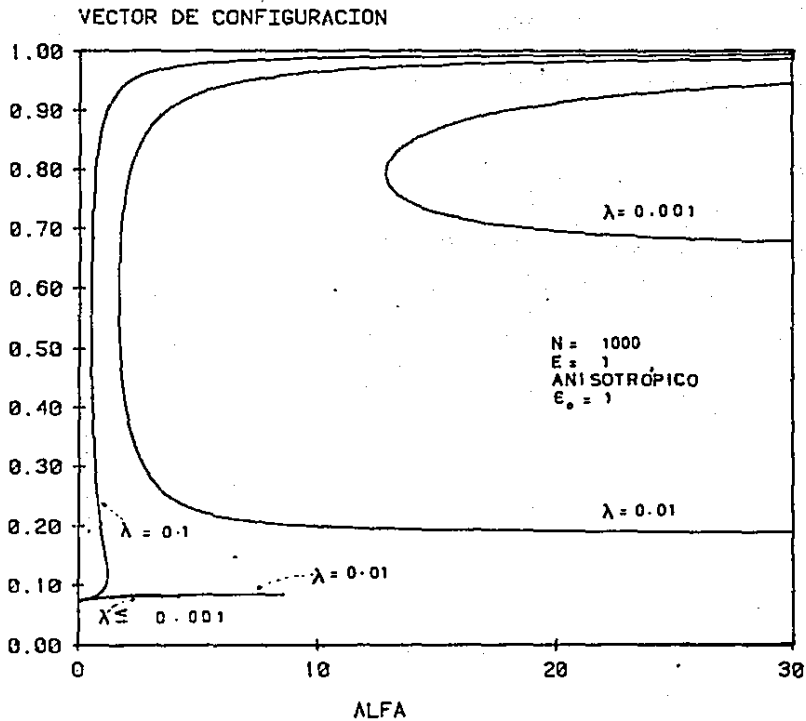


FIG. 4.23

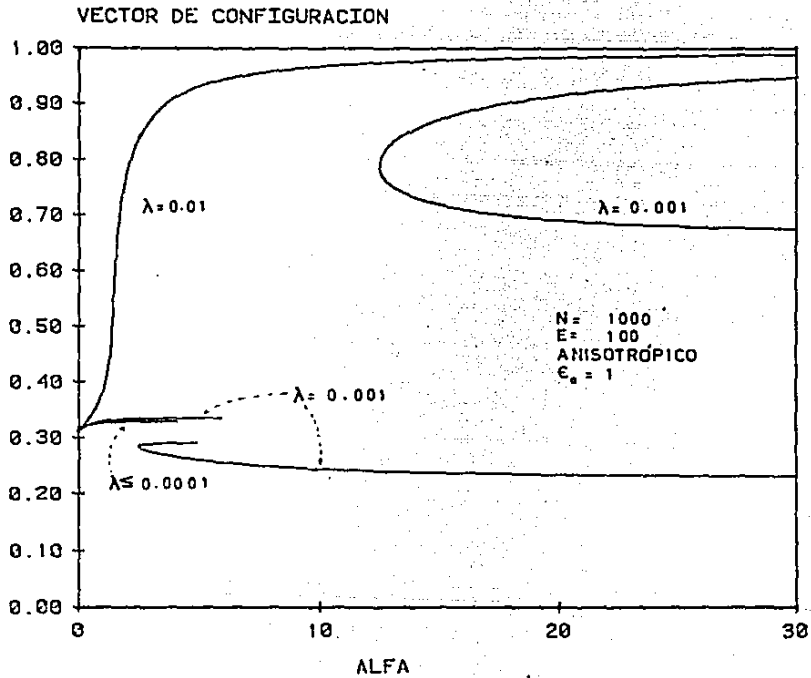


FIG. 4.24

VECTOR DE CONFIGURACION

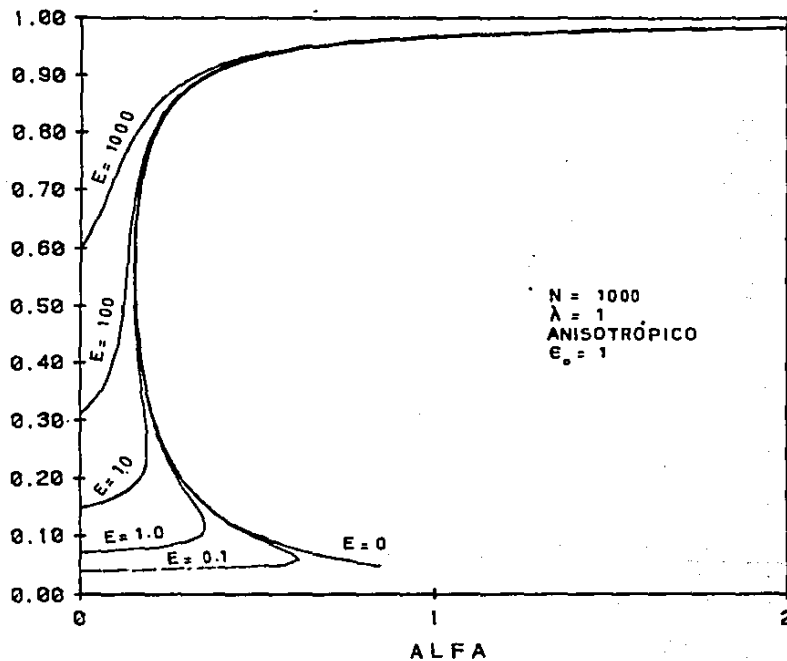


FIG. 4.25

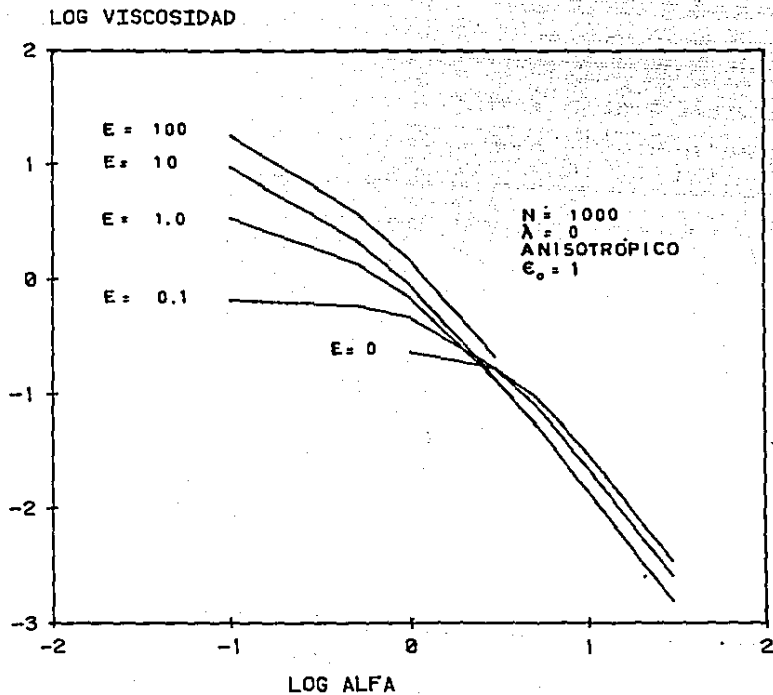


FIG. 4.26

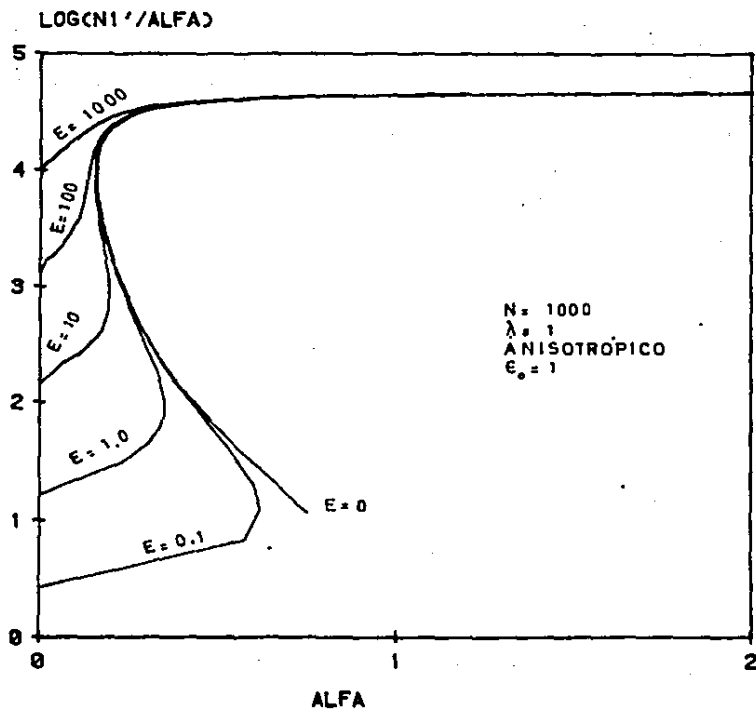


FIG. 4.27

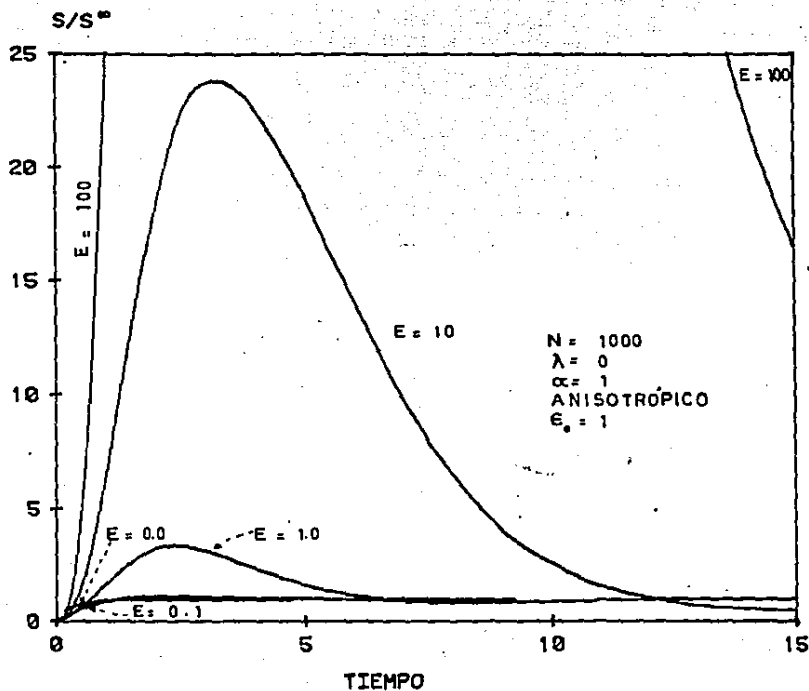


FIG. 4.20

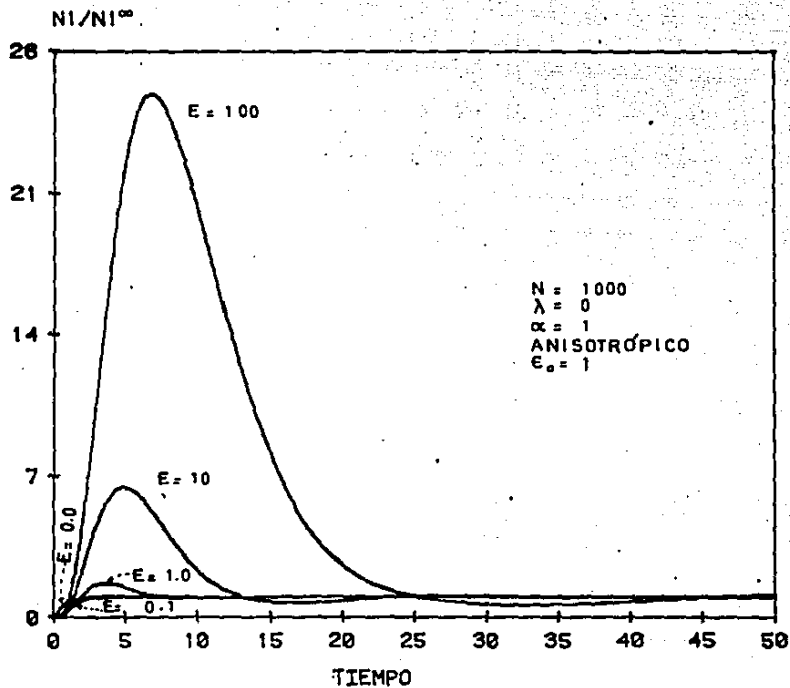


FIG. 4.29

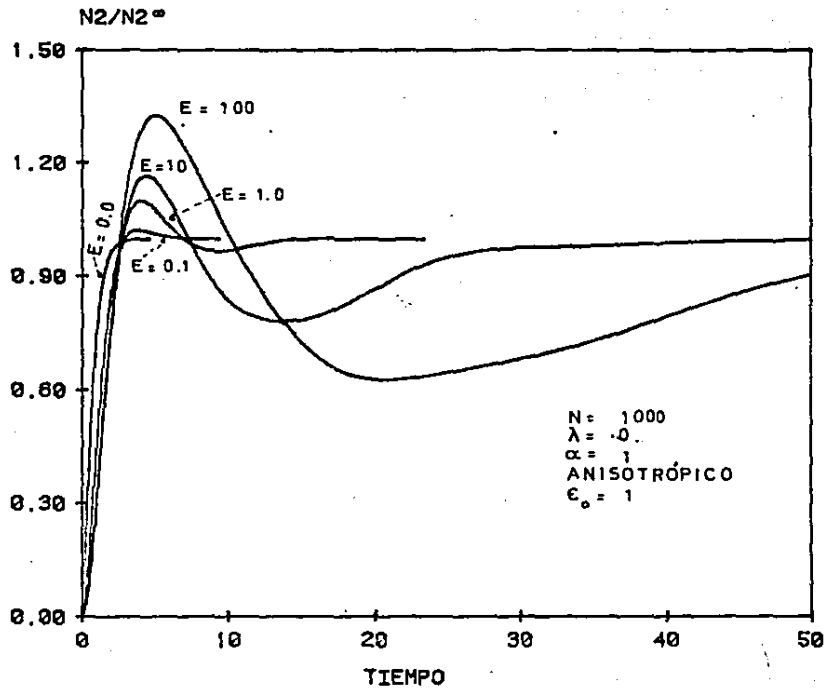


FIG. 4.30

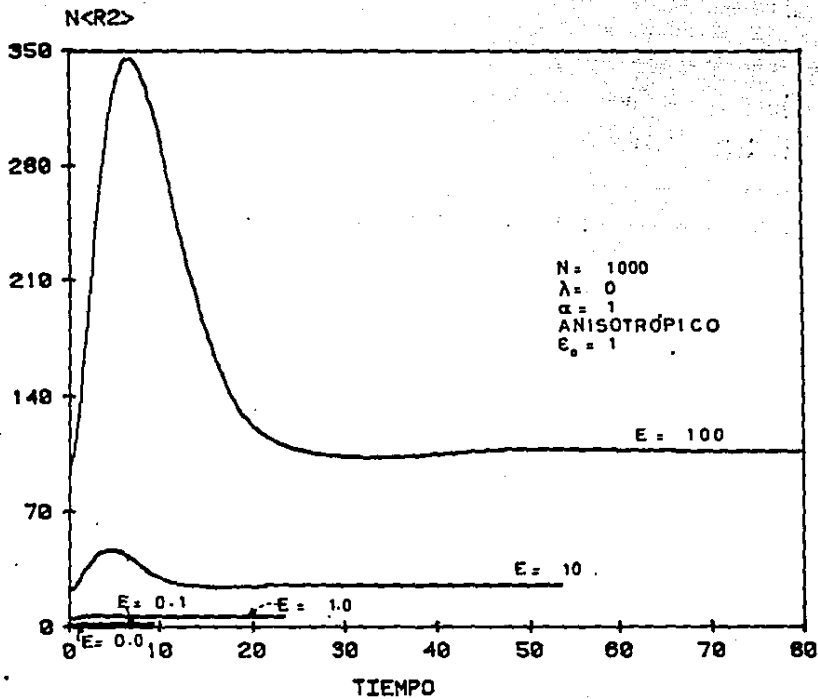


FIG. 4.31

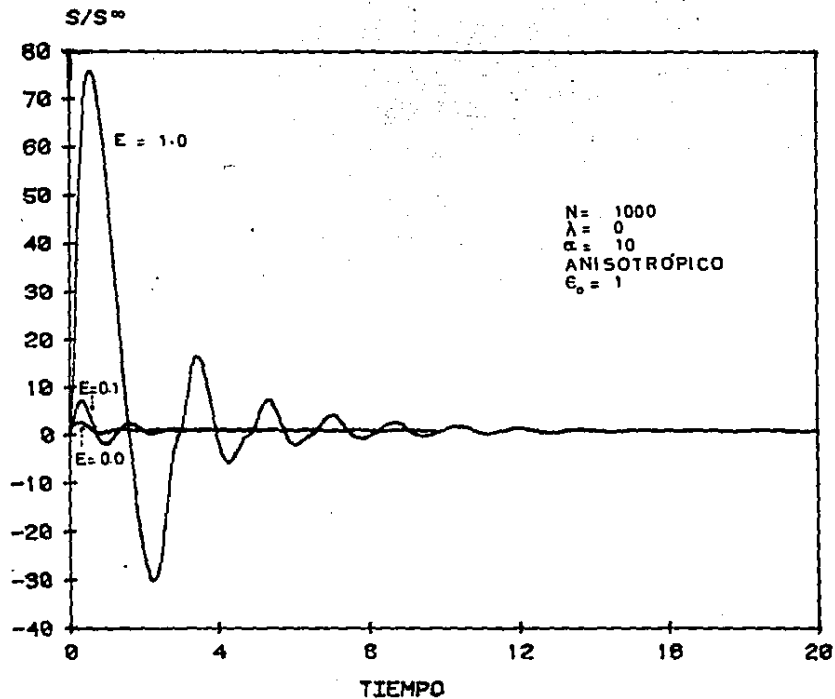


FIG. 4.32

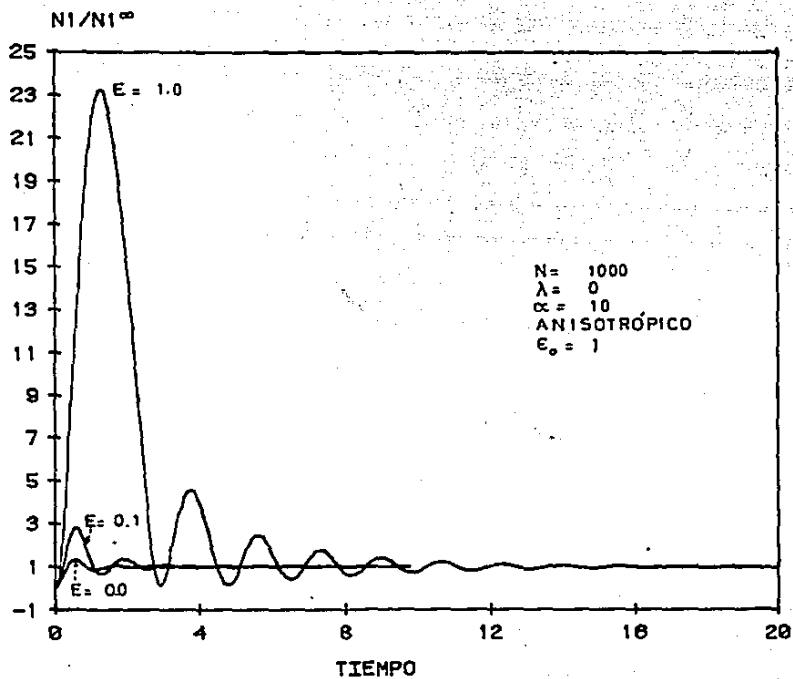


FIG. 4.33

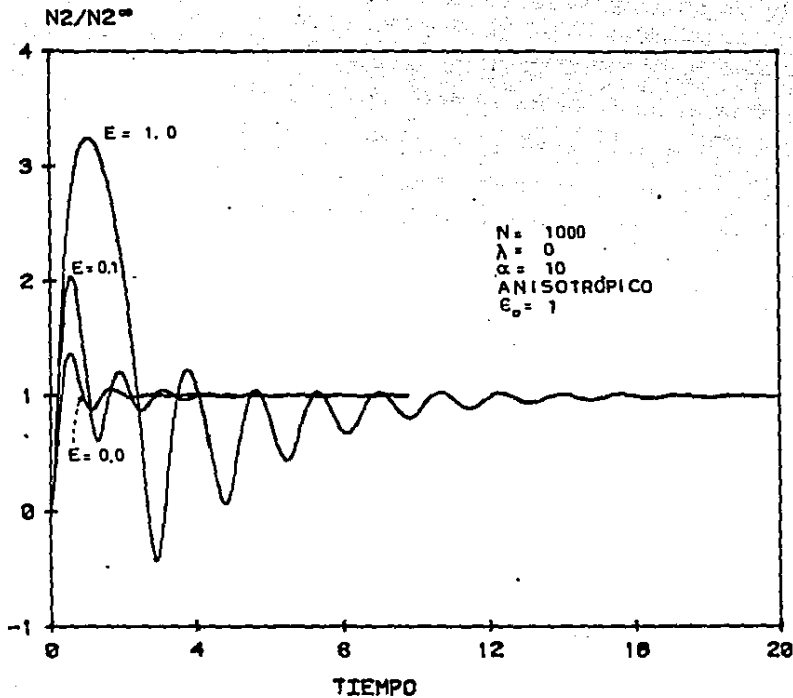


FIG. 4.34

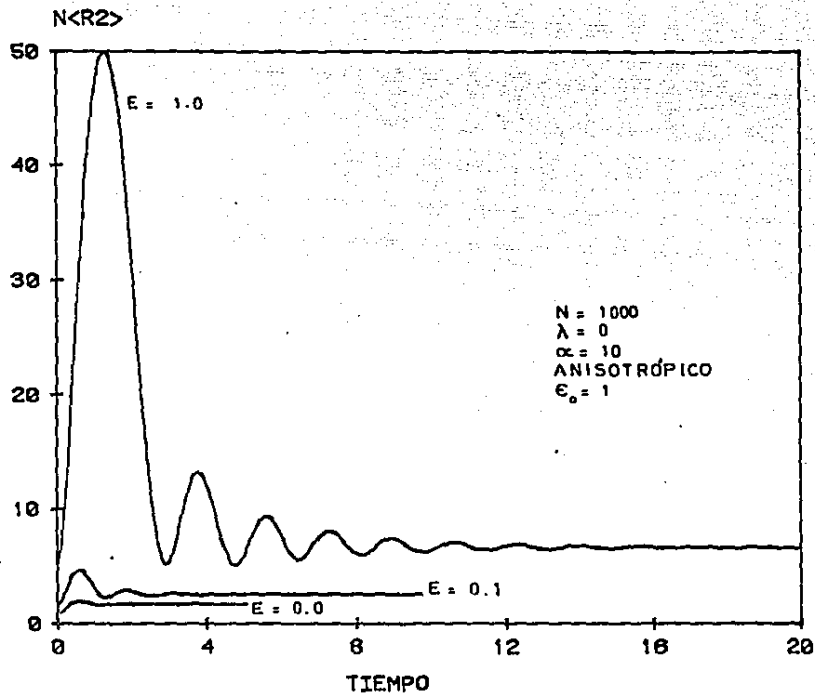


FIG. 4.35

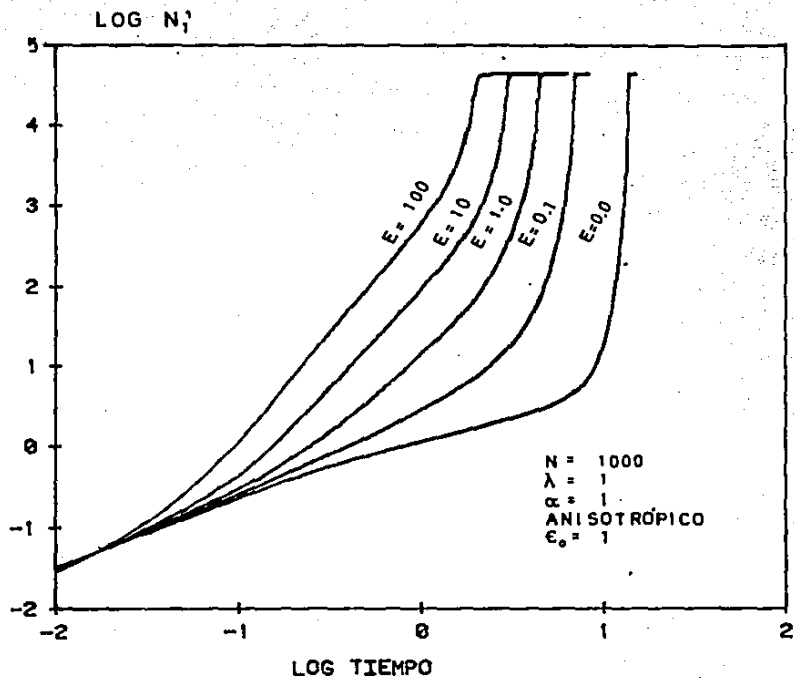


FIG. 4.36

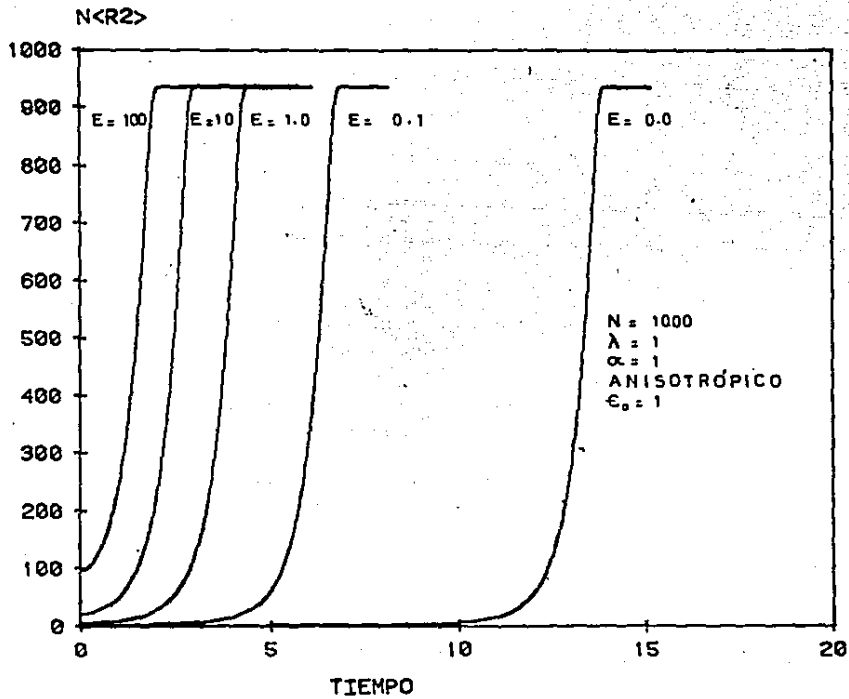


FIG. 4.37

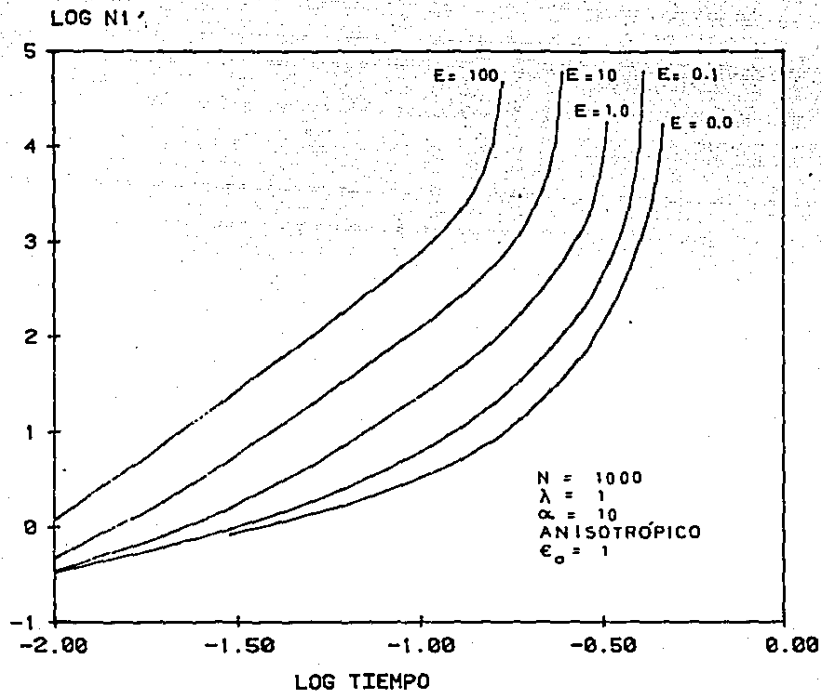


FIG. 4.38

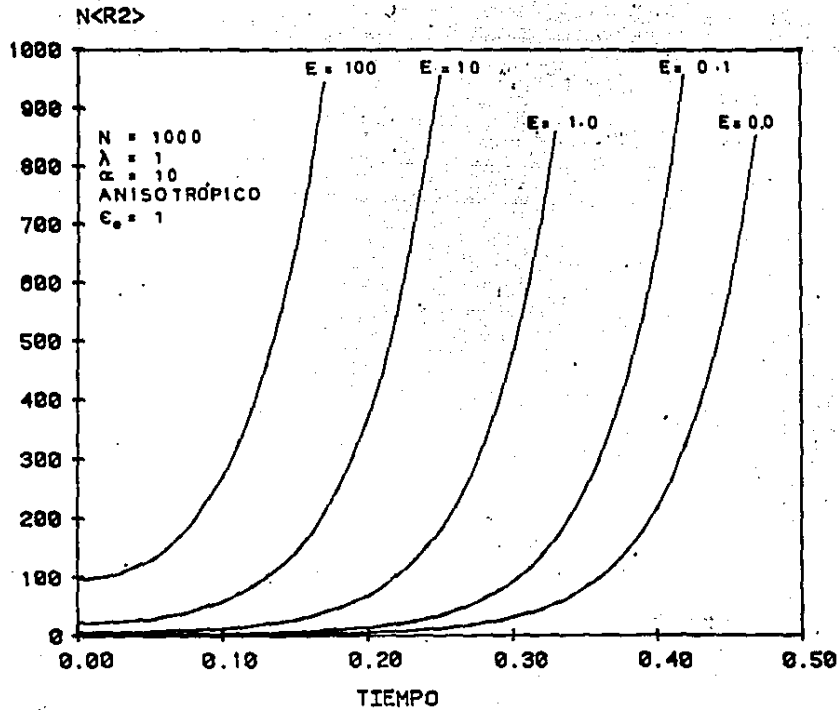
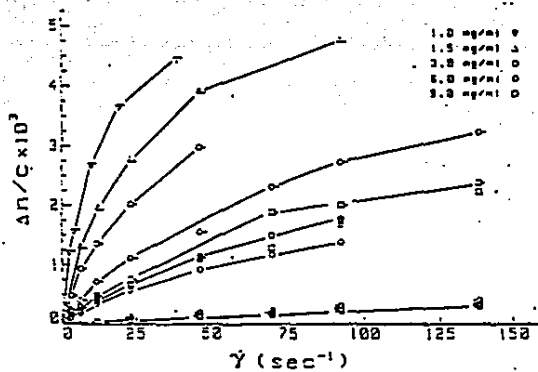


FIG. 4.39



Steady-state birefringence normalized by concentration as a function of velocity gradient. Polygons indicate NaPSS concentration and pipes indicate NaCl concentration: right pip, 0 M NaCl; no pip, 0.002 M NaCl; left pip, 0.1 M NaCl.

BIRREFRINGENCIA

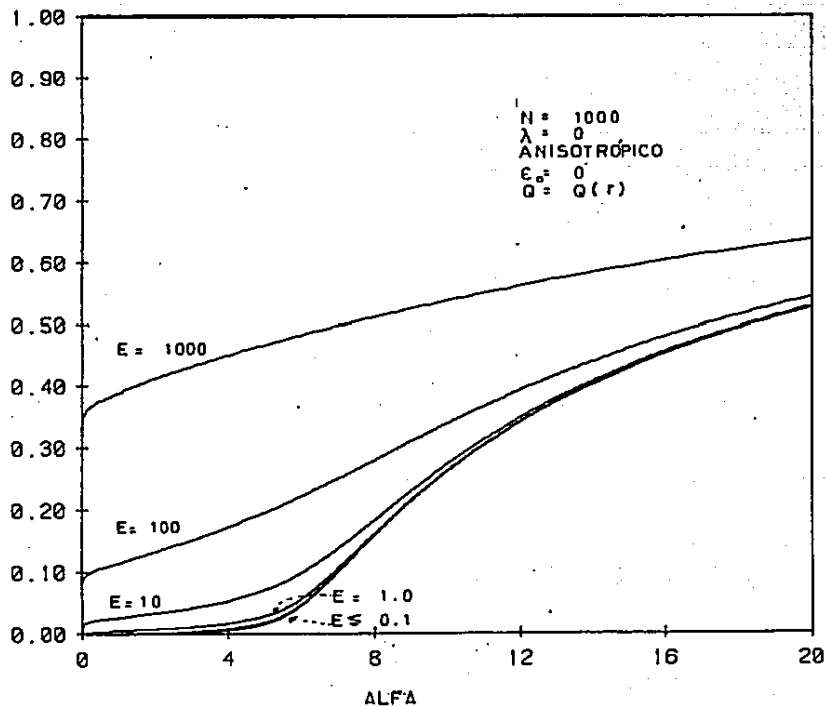


FIG. 4.41

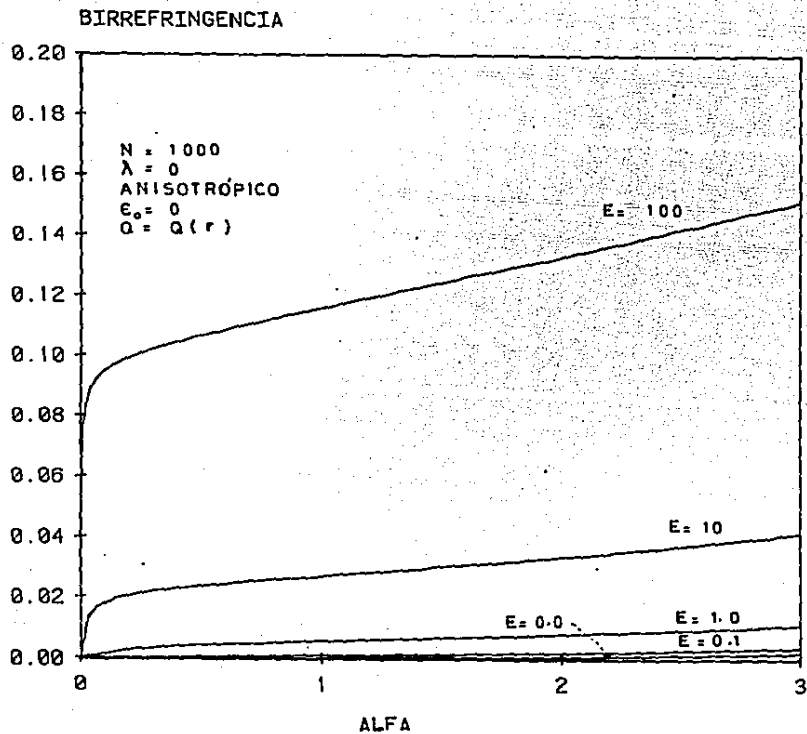


FIG. 4.42

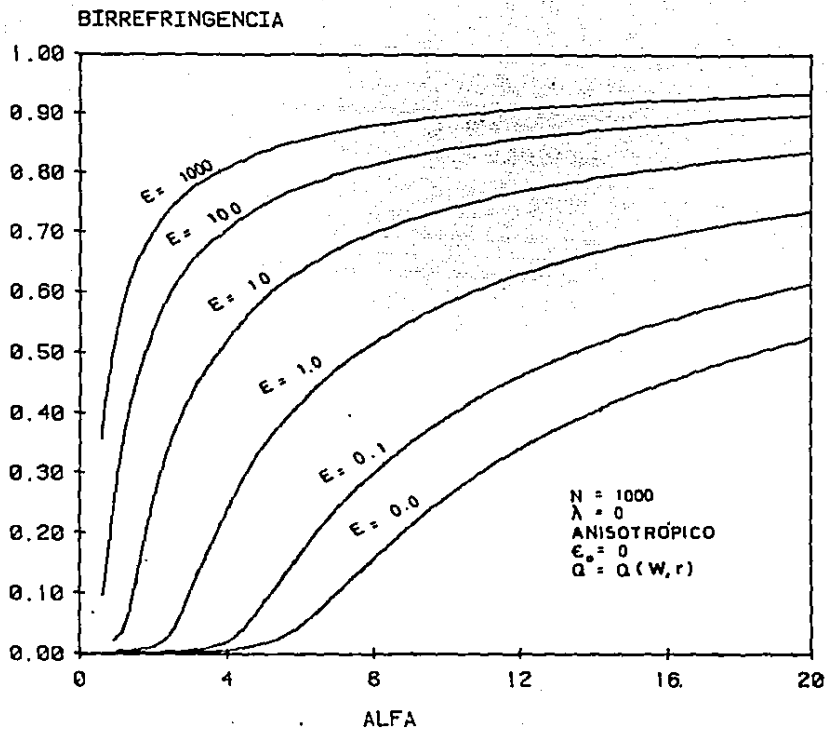


FIG. 4.43

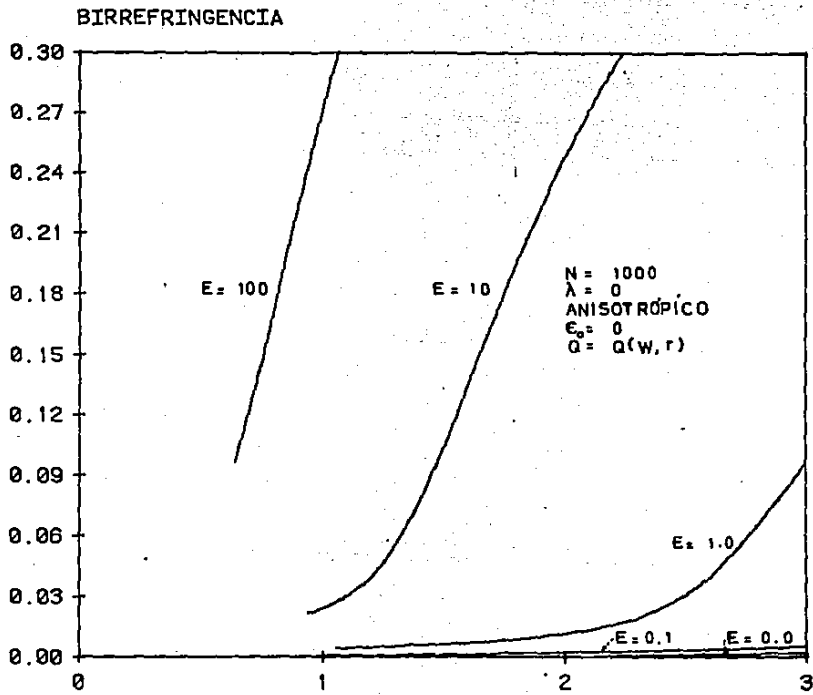


FIG. 4.44

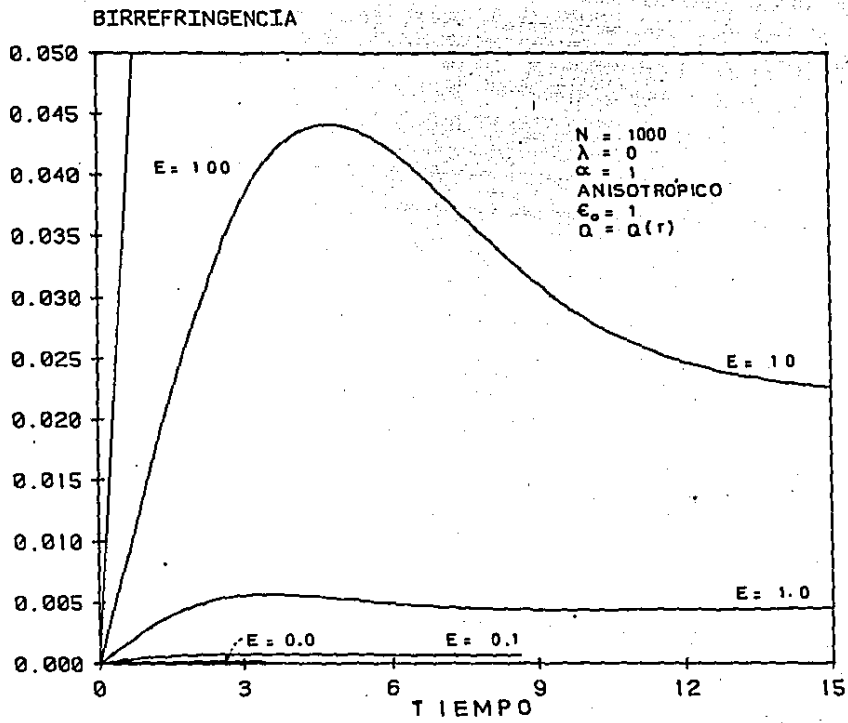


FIG. 4.45

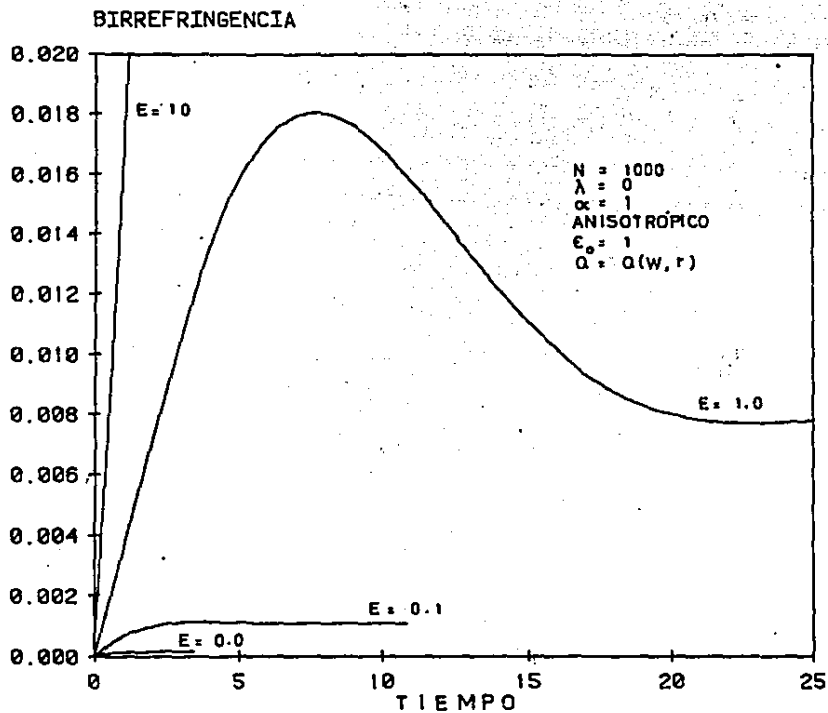
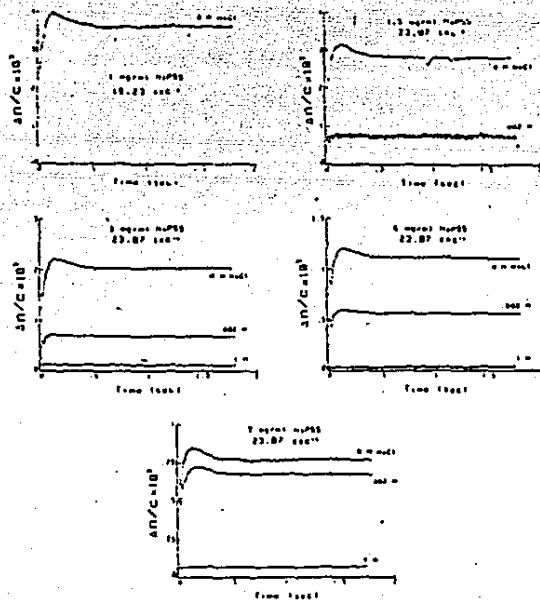


FIG. 4.46



Time-dependent birefringence on inception of shear.

FIG. 4.47

VECTOR DE CONFIGURACION

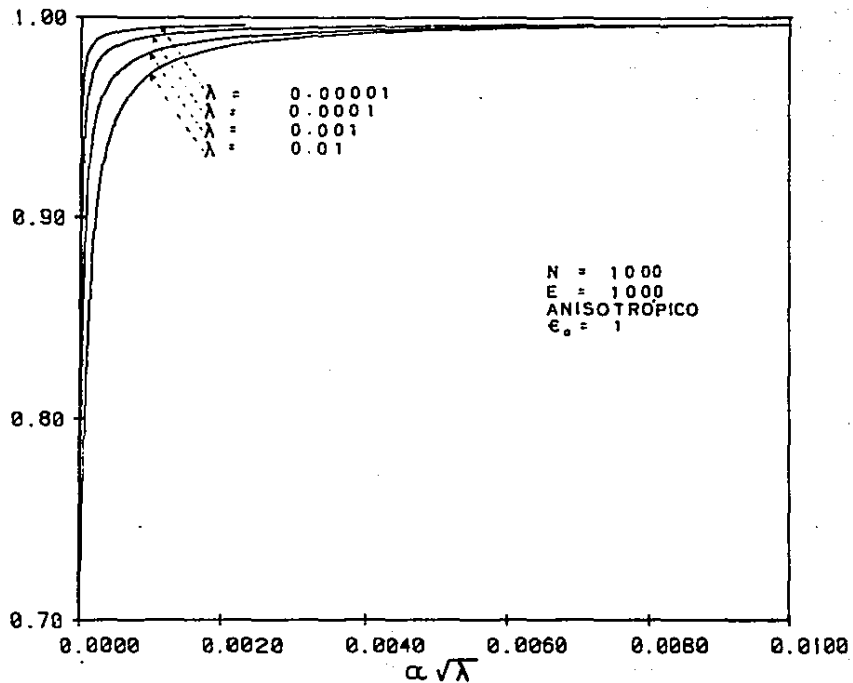


FIG. 4.48

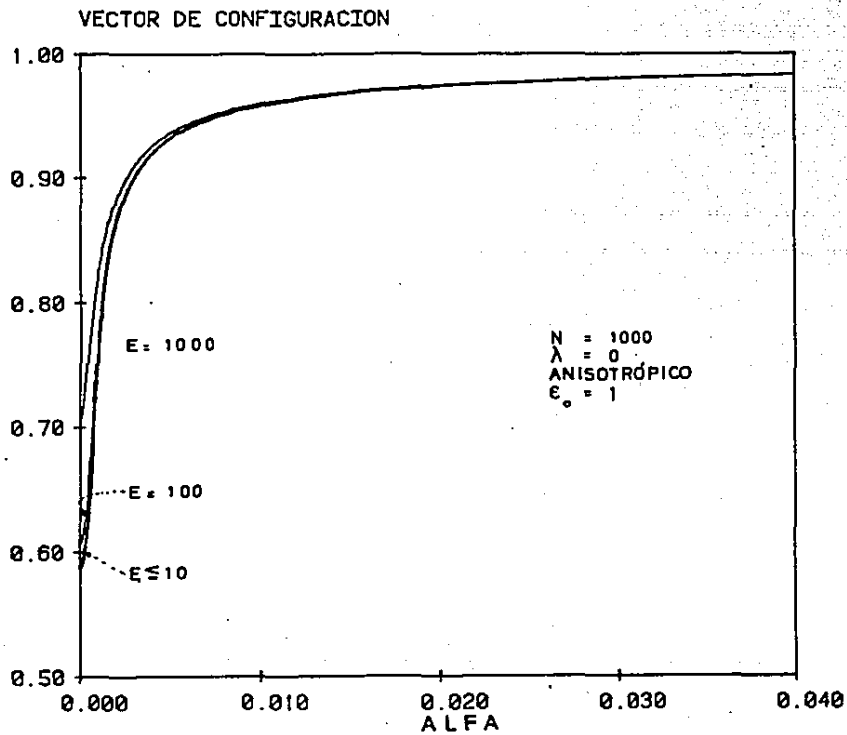


FIG. 4.49

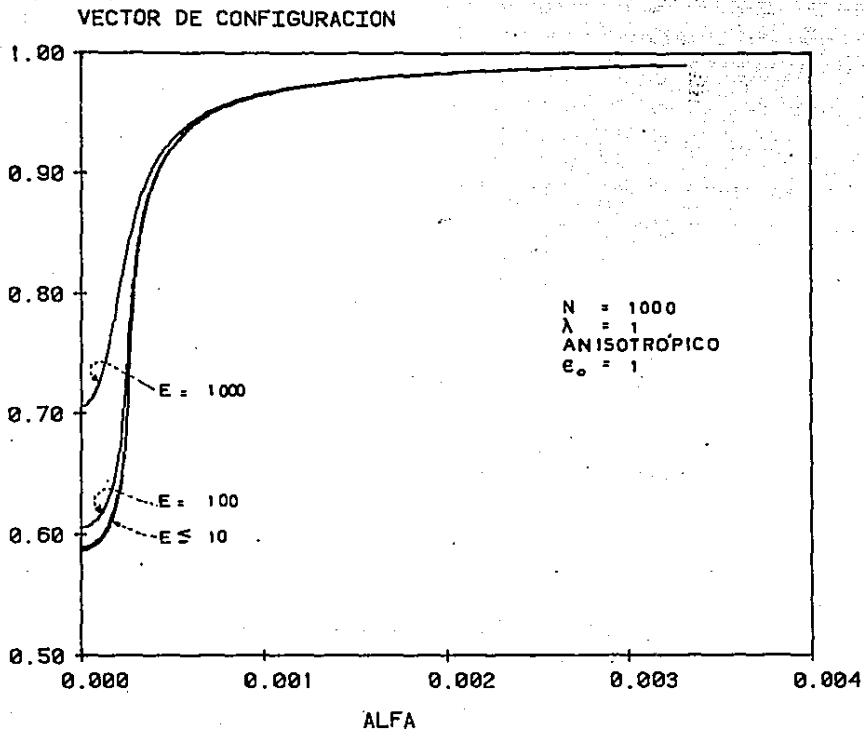


FIG. 4.50

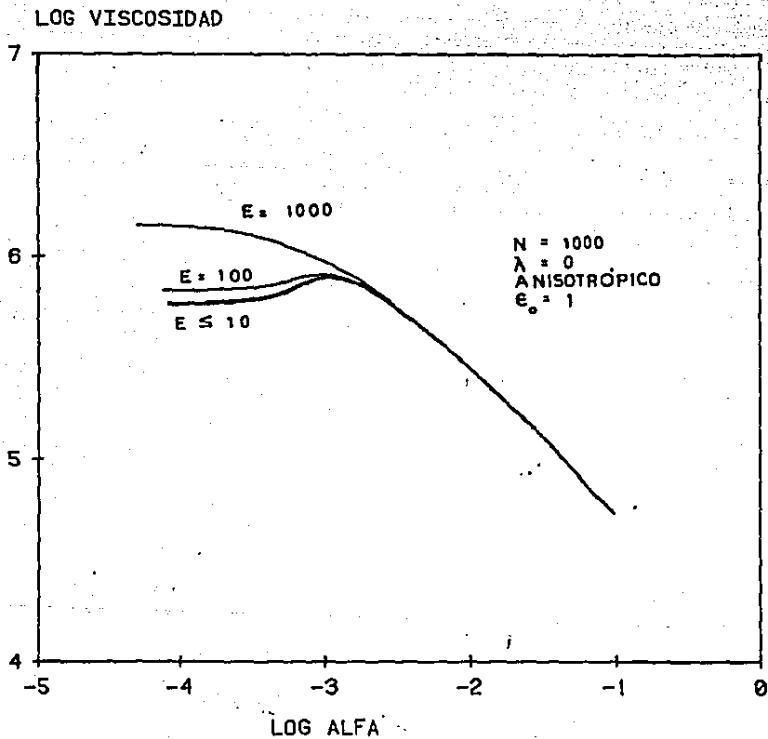


FIG. 4.51

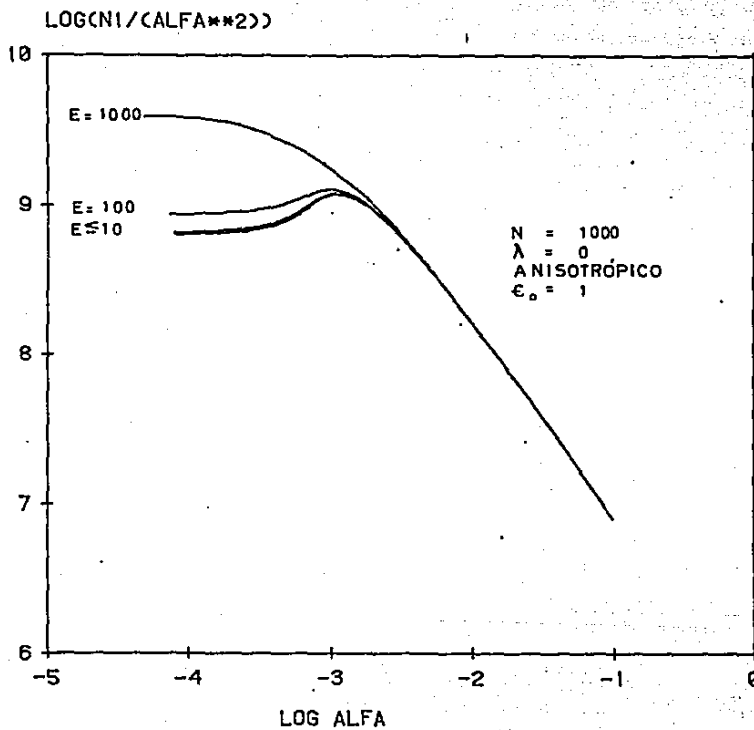


FIG. 4.52

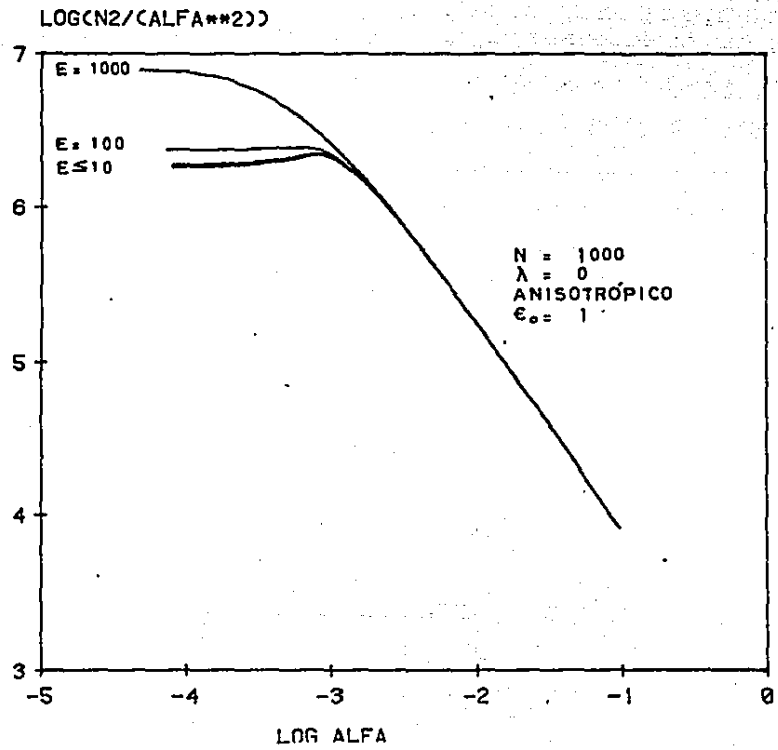


FIG. 4.53

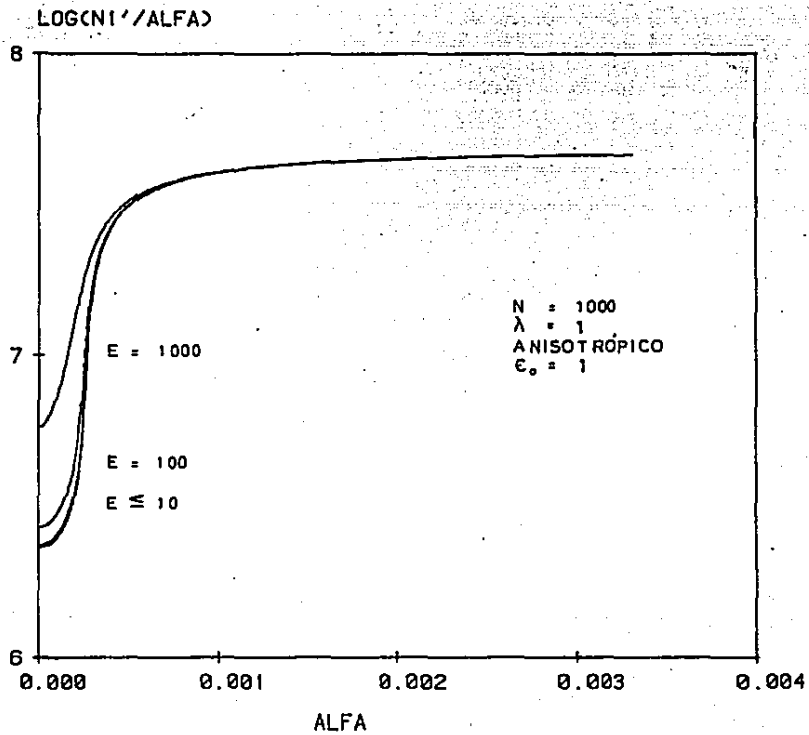


FIG. 4.54

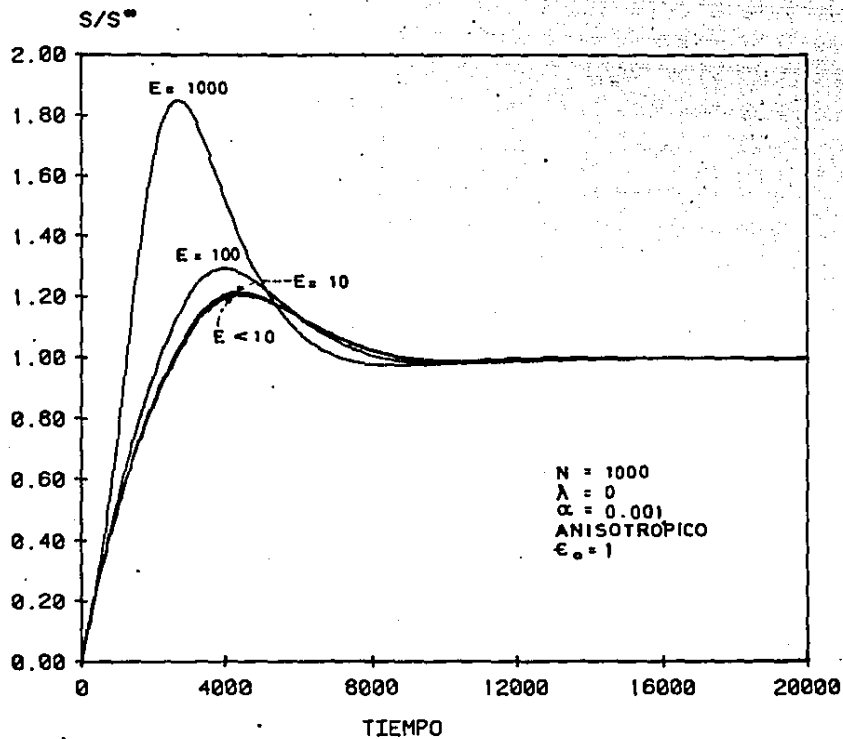


FIG. 4.55

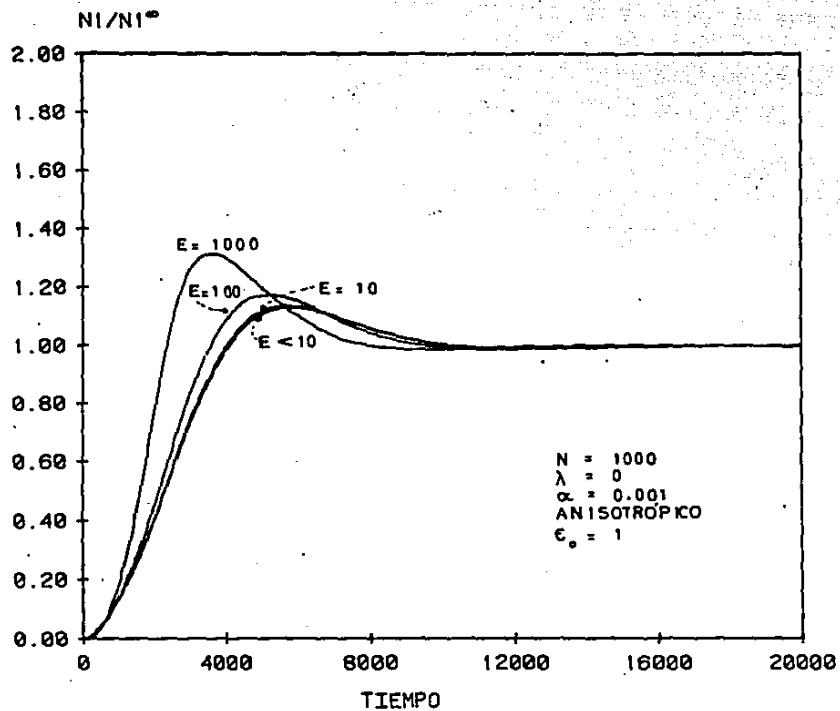


FIG. 4.56

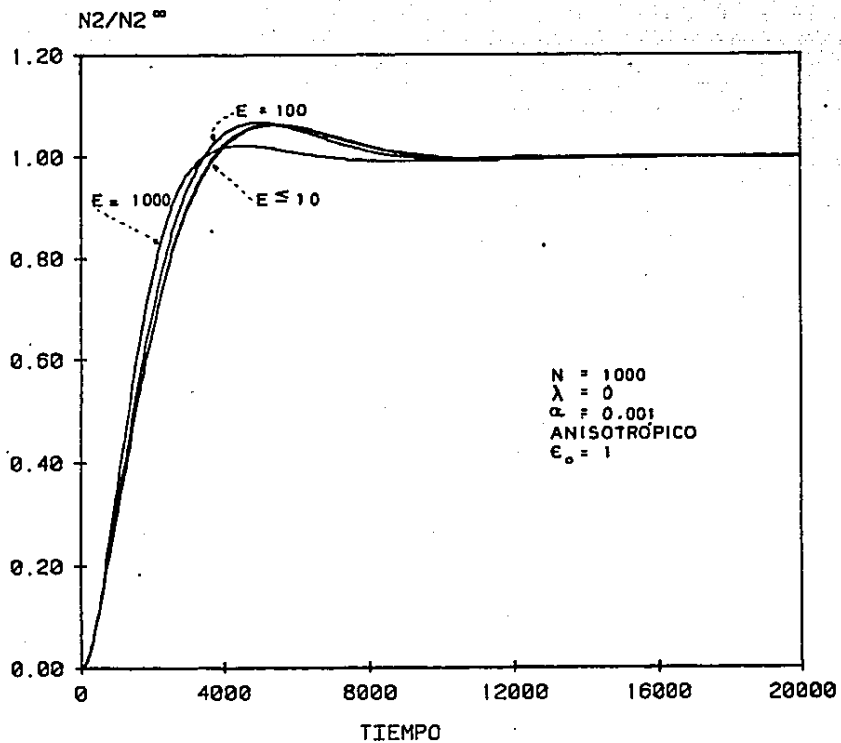


FIG. 4.57

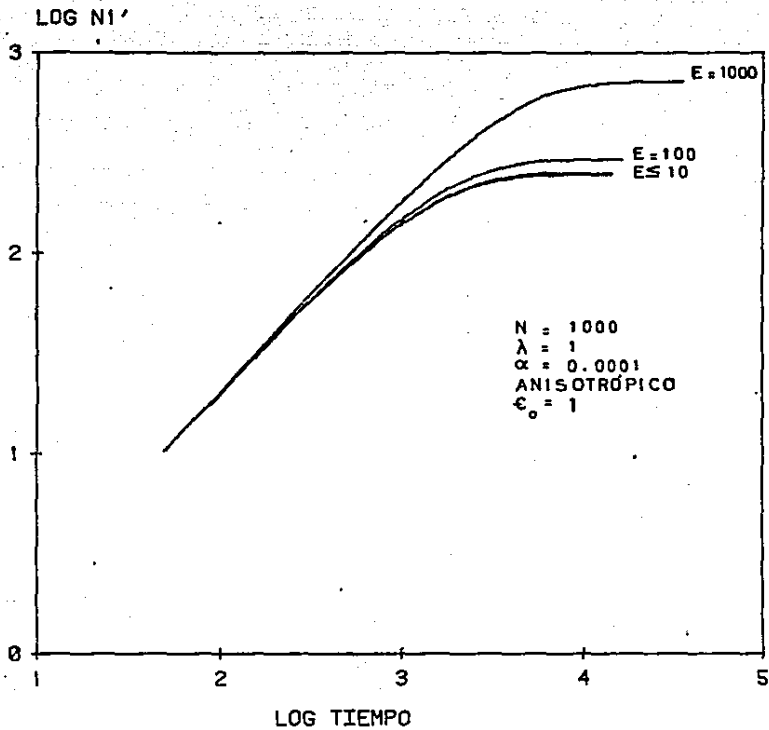


FIG. 4.58

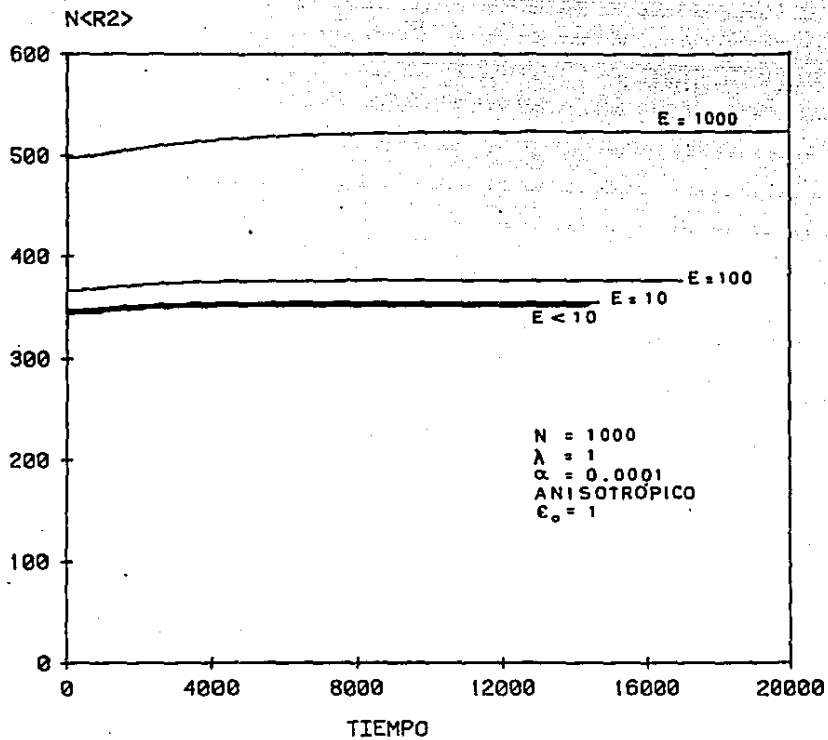


FIG. 4.59

8. DERIVACION DE LA ECUACION DE DIFUSION.

Este anexo se incluye con el propósito de mostrar detalladamente, la forma de obtener la ecuación de difusión n dimensional (ecuación 3.32).

antes de proceder a la deducción de la ecuación de difusión, se demostrarán las siguientes igualdades:

$$\left(\frac{1}{r} + \frac{d}{1-d} \underline{pp}\right) r' = \frac{r'}{1-d} \quad (8.1)$$

$$\left(\frac{1}{r} - d \underline{pp}\right)^{-1} = \frac{1}{r} + \frac{d}{1-d} \underline{pp} \quad (8.2)$$

p.- Vector unitario en la dirección del vector de configuración. $\underline{p} = \underline{r}'/r'$

r' .- Magnitud del vector de configuración.

$$\text{Sea } \underline{p} = \frac{1}{r'}(x'', y'', z'') = (x', y', z') \quad (8.3)$$

$$\underline{pp} = \begin{pmatrix} x'^2 & x'y' & x'z' \\ y'x' & y'^2 & y'z' \\ z'x' & z'y' & z'^2 \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

Demostración de (8.1). Desarrollando el primer factor del miembro izquierdo:

$$I + \frac{d}{1-d} \underline{DD} = \frac{1}{1-d} \begin{pmatrix} 1-d(1-x'^2) & dx'y' & dx'z' \\ dy'x' & 1-d(1-y'^2) & dy'z' \\ dz'x' & dz'y' & 1-d(1-z'^2) \end{pmatrix} \quad (8.5)$$

Multiplicando (8.5) por el vector de configuración:

$$\left(I + \frac{d}{1-d} \underline{DD} \right) \underline{r}' = \frac{r'}{1-d} \begin{pmatrix} 1-d(1-x'^2) & dx'y' & dx'z' \\ dy'x' & 1-d(1-y'^2) & dy'z' \\ dz'x' & dz'y' & 1-d(1-z'^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Desarrollando términos:

$$\left(I + \frac{d}{1-d} \underline{DD} \right) \underline{r}' = \frac{r'}{1-d} \begin{pmatrix} x' - dx' + dx'(x'^2 + y'^2 + z'^2) \\ y' - dy' + dy'(x'^2 + y'^2 + z'^2) \\ z' - dz' + dz'(x'^2 + y'^2 + z'^2) \end{pmatrix} \quad (8.6)$$

$$\left(I + \frac{d}{1-d} \underline{DD} \right) \underline{r}' = \frac{r'}{1-d} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \frac{1}{1-d} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} \quad (8.7)$$

Por tanto:

$$\left(I + \frac{d}{1-d} \underline{DD} \right) \underline{r}' = \frac{r'}{1-d} \quad (8.1)$$

Demostración de (8.2). Multiplicando (8.4) por d :

$$d \underline{pp} = \begin{pmatrix} dx'^2 & dx'y' & dx'z' \\ dy'x' & dy'^2 & dy'z' \\ dz'x' & dz'y' & dz'^2 \end{pmatrix} \quad (8.8)$$

$$\underline{I} - d \underline{pp} = \begin{pmatrix} 1-dx'^2 & -dx'y' & -dx'z' \\ -dy'x' & 1-dy'^2 & -dy'z' \\ -dz'x' & -dz'y' & 1-dz'^2 \end{pmatrix} \quad (8.9)$$

Determinante de (8.9): $D = 1-d$

Matriz adjunta de (8.9):

$$(\underline{I} - d \underline{pp})^{Ad} = \begin{pmatrix} 1-d(y'^2+z'^2) & dx'y' & dx'z' \\ dy'x' & 1-d(x'^2+z'^2) & dy'z' \\ dx'z' & dz'y' & 1-d(x'^2+y'^2) \end{pmatrix} \quad (8.10)$$

Inversa de (8.9):

$$(\underline{I} - d \underline{pp})^{-1} = \frac{1}{1-d} \begin{pmatrix} 1-d(y'^2+z'^2) & dx'y' & dx'z' \\ dy'x' & 1-d(x'^2+z'^2) & dy'z' \\ dx'z' & dz'y' & 1-d(x'^2+y'^2) \end{pmatrix} \quad (8.11)$$

que puede escribirse como:

$$(\underline{I} - d \underline{pp})^{-1} = \frac{1}{1-d} \begin{pmatrix} 1-d(1-x'^2) & dx'y' & dx'z' \\ dy'x' & 1-d(1-y'^2) & dy'z' \\ dz'x' & dz'y' & 1-d(1-z'^2) \end{pmatrix} \quad (8.12)$$

si se comparan (8.5) y (8.12), se obtiene:

$$\left(\frac{I}{I} - \sigma \frac{pD}{I}\right)^{-1} = \frac{I}{I} + \frac{\sigma}{I} \frac{pD}{I} \quad (8.2)$$

ECUACION DE DIFUSION.

El punto de partida es el balance de las fuerzas que intervienen en el proceso que se analiza:

$$F_h + F_a + F_B + F_E = 0 \quad (8.13)$$

Para una mancuerna: $F_a = F_{a1} = -F_{a2}$ y $F_E = F_{E1} = -F_{E2}$.

Combinando las expresiones correspondientes a cada una de las esferas:

$$F_{h1} + F_{B1} + F_{a1} - F_{E1} - F_{h2} - F_{B2} - F_{a2} + F_{E2} = 0 \quad (8.14)$$

$$F_{h1} - F_{h2} + F_{B1} - F_{B2} + 2F_a - 2F_E = 0 \quad (8.15)$$

Sustituyendo, según definiciones del capítulo 3:

$$\zeta \left(\frac{I}{I} - \sigma \frac{pD}{I} \right) \left(\frac{I}{I} \cdot (r_1' - r_2') + \frac{r_2' - r_1'}{I} \right) + kT \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_2'} - \frac{\partial \psi}{\partial r_1'} \right) + 2Kr' - \frac{2n}{\epsilon r'} \frac{r'}{I} = 0 \quad (8.16)$$

pero $r_2' - r_1' = r'$ y $\partial \psi / \partial r_2' - \partial \psi / \partial r_1' = 2 \partial \psi / \partial r'$, entonces:

$$\zeta(\underline{I} - \delta_{nn})(\underline{I}' \cdot \underline{r}' - \dot{\underline{r}}') - 2K\underline{r}' - 2kT\nabla \ln \psi + \frac{2a^2}{\xi r'^3} \underline{r}' = 0 \quad (8.17)$$

$$\zeta(\underline{I} - \delta_{nn})\dot{\underline{r}}' = \zeta(\underline{I} - \delta_{nn})\underline{I}' \cdot \underline{r}' - 2K\underline{r}' - 2kT\nabla \ln \psi + \frac{2a^2}{\xi r'^3} \underline{r}' \quad (8.18)$$

Multiplicando cada término por $(\underline{I} - \delta_{nn})^{-1}$, se obtiene la ecuación de movimiento (3.22):

$$\begin{aligned} \dot{\underline{r}}' &= \underline{I}' \cdot \underline{r}' - \frac{2K}{\zeta} (\underline{I} - \delta_{nn})^{-1} \underline{r}' - \frac{2kT}{\zeta} (\underline{I} - \delta_{nn})^{-1} \nabla \ln \psi \\ &+ \frac{2a^2}{\xi \zeta r'^3} (\underline{I} - \delta_{nn})^{-1} \underline{r}' \end{aligned} \quad (8.19)$$

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

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\underline{r}' \psi) &= \nabla \cdot (\underline{I}' \cdot \underline{r}' \psi) - \frac{2K}{\zeta} (\underline{I} - \delta_{nn})^{-1} \nabla \cdot (\underline{r}' \psi) \\ &- \frac{2kT}{\zeta} (\underline{I} - \delta_{nn})^{-1} \nabla \cdot \psi + \frac{2a^2}{\xi \zeta r'^3} (\underline{I} - \delta_{nn})^{-1} \nabla \cdot (\underline{r}' \psi) \end{aligned} \quad (8.20)$$

Sustituyendo en la ecuación de continuidad (3.19) y despejando el término de la derivada parcial con respecto al tiempo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t'} &= -\nabla \cdot (\underline{I}' \cdot \underline{r}' \psi) + \frac{2K}{\zeta} (\underline{I} - \delta_{nn})^{-1} \nabla \cdot (\underline{r}' \psi) + \frac{2kT}{\zeta} (\underline{I} - \delta_{nn})^{-1} \\ &- \frac{2a^2}{\xi \zeta r'^3} (\underline{I} - \delta_{nn})^{-1} \nabla \cdot (\underline{r}' \psi) \end{aligned} \quad (8.21)$$

Sustituyendo (8.1) y (8.2) y agrupando términos, se obtiene la ecuación de difusión (3.23):

$$\frac{\partial \psi}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial \underline{r}'} \cdot \left\{ \frac{2kT}{\underline{E}} \left(\frac{1}{\underline{E}} + \frac{d}{1-d} \frac{DD}{\underline{E}} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \underline{r}'} \right. \\ \left. + \left(\frac{2K}{\underline{E}^2 (1-d)} \underline{r}' - \frac{2a^2}{\underline{E}^2 \underline{E} \underline{r}'^3 (1-d)} \underline{r}' - \frac{1}{\underline{E}} \cdot \underline{r}' \right) \psi \right\} \quad (8.22)$$

La forma adimensional de esta ecuación se consigue mediante el uso de las expresiones: (3.24) a la (3.31); y es la siguiente:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \cdot \left\{ \frac{1}{3NG} \left(\frac{1}{\underline{E}} + \frac{d}{1-d} \frac{DD}{\underline{E}} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \underline{r}} \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{G(1-d)} \left(H - \frac{E}{3Nr} \right) \underline{r} - \frac{1}{\underline{E}} \cdot \underline{r} \right) \psi \right\} \quad (8.23)$$

9. METODO DE CALCULO.

En la solución de las ecuaciones para el cálculo de la magnitud del vector de configuración y de los sistemas de ecuaciones diferenciales, se emplearon técnicas numéricas: Newton-Raphson y Runge-Kutta, respectivamente.

En las páginas que siguen se presenta el programa, en FORTRAN, utilizado en la solución del caso general (sección 3.5), ya que las modificaciones que deben hacerse para incluir el factor de expansión en el coeficiente de fricción o para trabajar en régimen concentrado, son mínimas.

El programa se diseñó para generar archivos de las propiedades de flujo, de $\langle x_i x_j \rangle$ y de $\langle r^2 \rangle$, durante su ejecución, en forma tal que fuera posible disponer de esa información para su directa e inmediata representación gráfica.

Básicamente se manejan cuatro subrutinas, que calculan lo siguiente:

WARNER: Ecuación (3.34).

NEWTON: Raíces de las ecuaciones (3.48) y (3.58).

PROPFZ: Propiedades de flujo. Esfuerzo cortante (S), viscosidad (ETA), primera diferencia de esfuerzos normales (N1), segunda diferencia de esfuerzos normales (N2) y esfuerzo extensional (NIP). La terminación "EST", indica que se trata de valores al estado estacionario.

RUNKUT: Sistema de ecuaciones diferenciales, de la (3.41) a la (3.44).

Con los valores instantáneos de $\langle x_i, x_j \rangle$, se obtienen fácilmente otras variables de importancia: cuadrado de la magnitud del vector de configuración (R2) y birrefringencia (B).

Estas indicaciones, añadidas a las incluidas en el listado, hacen que sea relativamente sencillo entender el funcionamiento del programa.

```

100  $RESET FREE
200  C
300  C  PROGRAMA PARA DETERMINAR LOS MOMENTOS DE LA FUNCION DE
400  C  DISTRIBUCION Y ALGUNAS PROPIEDADES DE FLUJO.
600  C
700  C  LA SOLUCION DEL SIST. DE EC. DIF., SE ENCUENTRA EMPLEANDO
800  C  UN METODO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN.
900  C
1000 C  LA VARIABLE LINSPR INDICA LA PRESENCIA DE DESLIZAMIENTO.
1100 C
1200 C      LINSPR=0, SIN DESLIZAMIENTO.
1300 C      LINSPR=1, CON DESLIZAMIENTO.
1400 C
1500 FILE 10(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
1600 *   AREAS=1,TITLE="FT/RUKU5")
1700 FILE 11(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
1800 *   AREAS=1,TITLE="FT/RUKU11")
1900 FILE 12(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
2000 *   AREAS=1,TITLE="FT/RUKU41")
2100 FILE 13(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
2200 *   AREAS=1,TITLE="FT/RUKU4")
2300 FILE 15(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
2400 *   AREAS=1,TITLE="FT/RUKU42")
2500 FILE 16(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
2600 *   AREAS=1,TITLE="FT/RJKU2")
2700 FILE 17(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
2800 *   AREAS=1,TITLE="FT/RUKUY")
2900 FILE 18(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
3000 *   AREAS=1,TITLE="FT/RUKU2")
3100 FILE 19(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
3200 *   AREAS=1,TITLE="FT/RUKU2")

```



```

3300 FILE 20(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
3400 * APEAS=1,TITLE="FT/RUKUB")
3410 FILE 31(KIND=DISK,MAXRECSIZE=14,BLOCKSIZE=210,AREASIZE=300,
3420 * APEAS=1,TITLE="FT/RUKUN2")
3500 C
3600 C
3700 EXTERNAL F1,F2,F3,F4
3800 COMMON ALFA,Q,P,LAMDA,EPS,EPSO,E
3900 REAL N,LAMDA,N1,N1EST,N1O,N1P,N1PEST,N2O,N2EST,N2
4000 INTEGER SPRING
4100 DIMENSION CARCA(5)
4110 C
4111 C SECCION DE LECTURA DE DATOS:
4112 C
4113 C
4114 C NUMERO DE SUBUNIDADES ESTADISTICAS: N
4115 C TIPO DE FLUJO: LAMDA
4116 C TAMAÑO DE PASO: H
4117 C TOLERANCIA: ERROR
4118 C GRADIENTE DE VELOCIDADES: GFADVL
4119 C COEFICIENTE DE DESLIZAMIENTO: SPRING
4120 C PARAMETRO DE DENSIDAD DE CARGA: CARGA
4121 C
4122 C
4200 READ(5,/)N,LAMDA,H,ERROR
4300 READ(5,/)GFADVL
4400 READ(5,/)SPRING
4450 READ(5,/)(CARCA(I),I=1,5)
4500 WRITE(5,100)
4600 100 FORMAT(1X,///,FX,"DATOS",///)
4700 WRITE(5,*)N,LAMDA,H,ERROR
4800 C
4900 C CALCULO DE VALORES AL ESTADO ESTACIONARIO.
5000 C

```

```

5100 C PARA UNA ALFA, SE OBTIENEN  $\eta$ ,  $\chi$ ,  $\rho$  Y LAS PROPIEDADES DE
5200 C FLUJO AL ESTADO ESTACIONARIO.
5300 C
5500 LINSPP=SFRIHG
5600 DO 20 K=1,5
5700 ALFA=EPADVL
5770 E=CARGA(K)
5800 WRITE(6,*)ALFA,LADA,LINSPP,E
5900 C
5930 C VECTOR DE CONFIGURACION.
6000 C
6100 T=1.C
6110 IF(LINSPP.EQ.1)GO TO 30
6120 EPS0=0.C
6130 GO TO 40
6140 30 EPS0=1.C
6200 40 CALL NEWTON(R,T)
6300 REST=R
6400 R2REST=REST**2
6500 R3EST=REST*SCRT(M)
6500 PEE=R
6700 CALL WAPPEF(XI,PEE)
6800 XIEST=XI
7300 EPS=EPS0/(3.+R3EST**2)
7310 EPSEST=EPS
7400 WRITE(6,*)REST,R3EST,XIEST,EPSEST
7500 C
7500 C MOMENTOS AL ESTADO ESTACIONARIO.
7700 C
7700 DAN10=XIEST**7+((1.-LADA)**2-(1.-EPSEST)**2*(1.+LADA)**2)
7810 * (ALFA*REST)**2
8000 DAN11=3.+M*XIEST
8100 XY=2.*((1.-LADA)**2)*(EPSEST-1.)+(ALFA*REST)**2/(DAN11+DAN10)
8200 XZ=2.*(XEST+(XIEST*ALFA*REST*(1.-EPSEST)*(1.+LADA)))

```

```

8300      *   +(ALFA*QEST*(1.-LAMDA)**2)/(DMANI1*DMANI0)
8400      Y2=2.*(XIEST*(XIEST-ALFA*QEST*(1.-EPSEST))*(1.+LAMDA0)
8500      *   +(ALFA*QEST*(1.-LAMDA)**2)/(DMANI1*DMANI0)
8500      Z2=2./DMANI1
8800      C
8900      C   PROPIEDADES DE FLUJO A REGIMEN PERMANENTE.
9000      C
9100      CALL PROPF1(S0,ETAO,N10,N20,N1P0,X2,Y2,XY,Z2)
9200      SEST=S0
9300      ETAEST=ETAO
9400      N1EST=N10
9420      N2EST=N20
9500      N1PEST=N1P0
9600      WRITE(6,ZCC)
9700      200  FORMAT(1X,///,20X,"VALORES AL ESTADO ESTACIONARIO",///)
9800      IF(LAMDA-EG-1.0) GO TO 50
9900      WRITE(6,*)SEST,ETAEST,N1EST,N2EST
10000     GO TO 65
10100     50  WRITE(6,*)N1PEST
10200     C
10300     C   CONDICIONES INICIALES.
10400     C
10500     C   TIEMPO=0, GRADIENTE DE VELOCIDADES=0
10600     C
10700     C LA LETRA J INDICA LA FRECUENCIA DE IMPRESION DE LAS VARIABLES.
10800     C
10900     65  J=0
11000     T=T-1.0
11100     CALL NEWTON(R,T)
11200     R2=R**2
11300     GPF2=N**F2
11400     WRITE(19,*)T,GRR2,1.0
11500     REC=P
11600     CALL WARNER(XI,PEE)

```

```

11700      X2=2./(3.+4*X1)
11800      Y2=X2
11900      Z2=X2
12000      XY=0.0
12100      Q=R*SQRT(N)
12200      CALL PROPEL(S0,ETA0,N10,N20,N1P0,X2,Y2,XY,Z2)
12300      WRITE(6,*)S0,N20,N10,N1P0
12400      IF(LAMDA.EQ.1)GO TO 91
12500      S=S0/SFST
12600      WRITE(10,/)T,S,1.0
12700      ETA=ETA0/ETAEST
12800      WRITE(13,/)T,ETA,1.0
12900      IF(N1EST.EQ.0.0)N1EST=1.0
13000      N1=N10/N1EST
13100      WRITE(11,/)T,N1,1.0
13200      IF(N2EST.EQ.0.0)N2EST=1.0
13210      N2=N20/N2EST
13212      WRITE(6,*)T,S0,N10,N20
13220      WRITE(51,/)T,N2,1.0
13300      GO TO 141
13400      91 IF(N1P0.EQ.0.0)N1P0=1.0
13500      N1P=N1P0
13600      TLGG=0.0
13700      SEL=ALOG10(N1P)
13800      WRITE(12,/)TLGG,SEL,1.0
13900      141 GRPX2=N*X2
14000      GRPY2=N*Y2
14100      GRPXY=N*XY
14200      GRMZ2=N*Z2
14300      B=0.0
14400      WRITE(15,/)T,G2=X2,1.0
14500      WRITE(16,/)T,GRMY2,1.0
14600      WRITE(17,/)T,GRPXY,1.0
14700      WRITE(18,/)T,GRMZ2,1.0

```

```

14300      WRITE(20,/) T,B,1.0
14900      60  J=J+1
15000      CALL RUNKUT(X2,Y2,XY,Z2,T,H,F1,F2,F3,F4)
15700      GRMX2=N*X2
15300      GRPY2=N*Y2
15400      GR*XY=N*XY
15500      GRPZ2=N*Z2
15600      R=SQRT((X2-Y2)**2+4.*XY**2)
15700      WRITE(15,/) T,GRMX2,0.0
15800      WRITE(16,/) T,GRMY2,0.0
15900      WRITE(17,/) T,GRMXY,0.0
16000      WRITE(18,/) T,GRMZ2,0.0
16100      WRITE(20,/) T,B,0.0
16200      R2=X2+Y2+Z2
16300      GRP2=N*R2
16400      WRITE(19,/) T,GRP2,0.0
16500      R=SQRT(R2)
16600      G=P*SQRT(11)
16700      RDE=R
16900      CALL WARNER(XI,REE)
17100      IF(LINSPR.EG.1) GO TO 70
17200      EPS0=0.0
17300      GO TO RC
17400      70  EPS0=1.0
17500      80  EPS=EPS0/(3.+Q**2)
17500      C
17700      C  PROPRIEDADES A REGIONEN TRANSITORIO.
17800      C
17900      CALL PROPFL(CE,ETAC,N10,N20,N1P0,X2,Y2,XY,Z2)
18000      IF(LAMDA.EG.1) GO TO 90
18100      S=SU/SEST
18200      WRITE(10,/) T,S,0.0
18300      ETA=ETAC/ETAEST
18400      WRITE(13,/) T,ETA,0.0

```

```

13500      IF(N1EST.E0.0.0)N1EST=1.0
13500      N1=N10/N1EST
13700      WRITE(11,/)T,N1,0.0
13710      IF(N2EST.E0.0.0)N2EST=1.0
13720      N2=N20/N2EST
13730      WRITE(31,/)T,N2,0.0
13800      WRITE(6,*)T,SC,M10,N20
13900      GO TO 140
19000      90  N1P=N1P0
19050      IF(N1P.LE.0.0)GO TO 20
19100      SEL=ALOG10(N1P)
19200      TLOG=ALOG10(T)
19300      WRITE(12,/)TLOG,SEL,0.0
19400      DIFN1P=ABS(SEL-N1PEST)
19500      IF(DIFN1P.GT.ERROR)GO TO 60
19600      J=C
19700      GO TO 20
19900      140 DIFS=ABS(SC-SEST)
19900      IF(DIFS.GT.ERROR)GO TO 60
20000      J=C
20100      20  CONTINUE
20300      CLOSE(10,DISP=(CRUNCH)
20400      LOCK=10
20500      CLOSE(11,DISP=(CRUNCH)
20600      LOCK=11
20700      CLOSE(12,DISP=(CRUNCH)
20800      LOCK=12
20900      CLOSE(13,DISP=(CRUNCH)
21000      LOCK=13
21100      CLOSE(15,DISP=(CRUNCH)
21200      LOCK=15
21300      CLOSE(16,DISP=(CRUNCH)
21400      LOCK=16
21500      CLOSE(17,DISP=(CRUNCH)

```

```

21600      LOCK=17
21700      CLOSE(18,DISP=CRUNCH)
21800      LOCK=18
21900      CLOSE(19,DISP=CRUNCH)
22000      LOCK=19
22100      CLOSE(20,DISP=CRUNCH)
22200      LOCK=20
22210      CLOSE(31,DISP=CRUNCH)
22220      LOCK=31
22300      CALL EXIT
22400      END
22500      C
22600      C          SUBROUTINAS          Y          FUNCIONES
22700      C
22800      SUBROUTINE WARNER(XI,REE)
22900      COMMON ALFA,Q,N,LAMDA,EPS,E*SQ,E
23000      REAL N,LAMDA
23100      F5=4.*(REE*SQRT(N)/((1.-REE**2)*(1.+REE*SQRT(N)))
23200      F6=4./(3.*(1.+REE*SQRT(N))**2)
23300      F7=2.*(REE*SQRT(N)-1.)/((1.+REE*SQRT(N))*N*REE**2)
23350      F8=4.*E/(3.*SQRT(N)*(REE*SQRT(N)+1.)*REE**2)
23400      XI=F5+F6-F7-F8
23500      RETURN
23600      END
23700      C
23800      SUBROUTINE NEWTON(REE,T)
23900      COMMON ALFA,Q,N,LAMDA,EPS,E*SQ,E
24000      REAL N,LAMDA,NUM,NUMP
24100      K0=1
24200      REE=0.5
24300      IF(T.NE.0.0)GO TO 8
24400      F1=(3.*N+2.)*SQRT(N)
24500      F2=3.*(N+1)+E*SQRT(N)
24600      F3=E*2.*SQRT(N)

```

```

24650      F4=3.+SQRT(N)*E
24700      2 POLI=F1*REE**4+F2*REE**3+F3*REE**2-F4*REE-E
24701      POLPRI=4.*F1*REE**3+3.*F2*REE**2+2.*F3*REE-F4
24900      IF(POLPRI.NE.0.0)GO TO 3
25300      WRITE(6,4)
25100      4 FORMAT(2X,/,10X,"DERIVADA NJLA",10X,"TERMINA PROGRAMA")
25200      GO TO 950
25300      8 CALL WAPHER(XI, FEE)
25320      EPSP=-2.*N*EPSD*REE/(3.+N*REE**2)**2
25400      A=2.*(1.-LAMBDA)**2-(2./3.)*((1.-EPS)*(1.+LAMBDA))**2
25420      AP=(4./3.)*(1.+LAMBDA)**2*(1.-EPS)*EPSP
25500      B=((1.-EPS)*(1.+LAMBDA))**2-(1.-LAMBDA)**2
25520      BP=-2.*(1.+LAMBDA)**2*(1.-EPS)*EPSP
25530      DEN=N*(A+N*B*XI*REE**2)*REE**2
25700      NUM=(N*XI*REE**2-2.)*XI**2
25800      POLI=NUM/DEN-ALFA**2
25900      F5P=4.*SQRT(N)*((1.-REE**2)*(1.+PEE*SQRT(N))-
26000      * REE*(SQRT(N)*(1.-PEE**2)-2.*(1.+SQRT(N)*REE)*REE)/
26100      * ((1.-REE**2)*(1.+SQRT(N)*REE))**2
26200      F6P=(B./3.)*SQRT(N)/(1.+REE*SQRT(N))**3
26300      F7P=2.*(N*SQRT(N)*(1.+REE*SQRT(N))*REE**2-
26400      * (N*SQRT(N)*REE**2+2.*N*REE*(1.+REE*SQRT(N)))
26500      * (REE*SQRT(N)-1.)/N*REE**2*(1.+REE*SQRT(N))**2
26510      F8P=-4.*E*(3.*SQRT(N)*PEE**2+2.*PEE)/
26520      * (3.*SQRT(N)*(REE**2+(SQRT(N)*REE+1.))**2)
26530      XI=F5P+F6P-F7P-F8P
26700      DENP=N*REE**2*(AP+N*(2.*XI*B*REE+XI*BP*REE**2+B*XI*REE**2))
26710      * +2.*N*PEE*(A+N*B*XI*REE**2)
26800      NUMP=N*XI**2*REE*(2.*XI*REE*XI)+2.*XI*(N*(1.+REE**2-2.)*XI
27300      POLPRI=(DEN*NJ*P-NUM*DENP)/DEN**2
27100      IF(POLPRI.NE.0.0)GO TO 3
27200      WRITE(6,4)
27300      GO TO 950
27400      7 RNEXT=PEE-POLI/POLPRI

```



```

27500      DIF=ABS(RNEXT-REE)
27600      IF(DIF.LT.1.0E-6) GO TO 950
27700      REE=RNEXT
27800      KO=KO+1
27900      IF(KO.GT.100)GO TO 11
28000      IF(T.ER.G.0)GO TO 2
28100      GO TO 8
28200      11 WRITE(6,5)
28300      5  FORMAT(5X,/,10X,"EXCEDIO N. DE ITERACIONES",/,10X,
28400      *      "TERMINA PROGRAMA")
28500      950 RETURN
28600      END
28700      C
28800      C
28900      SUBROUTINE PROPFL(S0,ETA0,N10,N20,N1P0,X2,F2,XY,Z2).
29000      COMMON ALFA,Q,H,LAMDA,EPS,EPS0,E
29100      REAL N,LAMDA,N10,N1P0,U20
29200      SPLAW=1./((1.-(X2+Y2+Z2))-E/(3.*N*SQRT((X2+Y2+Z2)+3)))
29300      S0=(3./2.)*N*SPLAW*(X2+Y2)
29400      ETA0=S0/ALFA
29500      N10=3.0*N*SPLAW*ABS(XY)
29600      N20=3.*N*(0.5*(X2+2.*XY+Y2)-Z2)
29700      N1P0=2.*EC
29800      RETURN
29900      END
30000      C
30100      C
30200      SUBROUTINE RUNKUT(X2,Y2,XY,Z2,T,H,F1,F2,F3,F4)
30300      C
30400      C
30500      C
30600      C
30700      C
30800      C
30900      C
31000      C
31100      C
31200      C
31300      C
31400      C
31500      C
31600      C
31700      C
31800      C
31900      C
32000      C
32100      C
32200      C
32300      C
32400      C
32500      C
32600      C
32700      C
32800      C
32900      C
33000      C
33100      C
33200      C
33300      C
33400      C
33500      C
33600      C
33700      C
33800      C
33900      C
34000      C
34100      C
34200      C
34300      C
34400      C
34500      C
34600      C
34700      C
34800      C
34900      C
35000      C
35100      C
35200      C
35300      C
35400      C
35500      C
35600      C
35700      C
35800      C
35900      C
36000      C
36100      C
36200      C
36300      C
36400      C
36500      C
36600      C
36700      C
36800      C
36900      C
37000      C
37100      C
37200      C
37300      C
37400      C
37500      C
37600      C
37700      C
37800      C
37900      C
38000      C
38100      C
38200      C
38300      C
38400      C
38500      C
38600      C
38700      C
38800      C
38900      C
39000      C
39100      C
39200      C
39300      C
39400      C
39500      C
39600      C
39700      C
39800      C
39900      C
40000      C
40100      C
40200      C
40300      C
40400      C
40500      C
40600      C
40700      C
40800      C
40900      C
41000      C
41100      C
41200      C
41300      C
41400      C
41500      C
41600      C
41700      C
41800      C
41900      C
42000      C
42100      C
42200      C
42300      C
42400      C
42500      C
42600      C
42700      C
42800      C
42900      C
43000      C
43100      C
43200      C
43300      C
43400      C
43500      C
43600      C
43700      C
43800      C
43900      C
44000      C
44100      C
44200      C
44300      C
44400      C
44500      C
44600      C
44700      C
44800      C
44900      C
45000      C
45100      C
45200      C
45300      C
45400      C
45500      C
45600      C
45700      C
45800      C
45900      C
46000      C
46100      C
46200      C
46300      C
46400      C
46500      C
46600      C
46700      C
46800      C
46900      C
47000      C
47100      C
47200      C
47300      C
47400      C
47500      C
47600      C
47700      C
47800      C
47900      C
48000      C
48100      C
48200      C
48300      C
48400      C
48500      C
48600      C
48700      C
48800      C
48900      C
49000      C
49100      C
49200      C
49300      C
49400      C
49500      C
49600      C
49700      C
49800      C
49900      C
50000      C
50100      C
50200      C
50300      C
50400      C
50500      C
50600      C
50700      C
50800      C
50900      C
51000      C
51100      C
51200      C
51300      C
51400      C
51500      C
51600      C
51700      C
51800      C
51900      C
52000      C
52100      C
52200      C
52300      C
52400      C
52500      C
52600      C
52700      C
52800      C
52900      C
53000      C
53100      C
53200      C
53300      C
53400      C
53500      C
53600      C
53700      C
53800      C
53900      C
54000      C
54100      C
54200      C
54300      C
54400      C
54500      C
54600      C
54700      C
54800      C
54900      C
55000      C
55100      C
55200      C
55300      C
55400      C
55500      C
55600      C
55700      C
55800      C
55900      C
56000      C
56100      C
56200      C
56300      C
56400      C
56500      C
56600      C
56700      C
56800      C
56900      C
57000      C
57100      C
57200      C
57300      C
57400      C
57500      C
57600      C
57700      C
57800      C
57900      C
58000      C
58100      C
58200      C
58300      C
58400      C
58500      C
58600      C
58700      C
58800      C
58900      C
59000      C
59100      C
59200      C
59300      C
59400      C
59500      C
59600      C
59700      C
59800      C
59900      C
60000      C
60100      C
60200      C
60300      C
60400      C
60500      C
60600      C
60700      C
60800      C
60900      C
61000      C
61100      C
61200      C
61300      C
61400      C
61500      C
61600      C
61700      C
61800      C
61900      C
62000      C
62100      C
62200      C
62300      C
62400      C
62500      C
62600      C
62700      C
62800      C
62900      C
63000      C
63100      C
63200      C
63300      C
63400      C
63500      C
63600      C
63700      C
63800      C
63900      C
64000      C
64100      C
64200      C
64300      C
64400      C
64500      C
64600      C
64700      C
64800      C
64900      C
65000      C
65100      C
65200      C
65300      C
65400      C
65500      C
65600      C
65700      C
65800      C
65900      C
66000      C
66100      C
66200      C
66300      C
66400      C
66500      C
66600      C
66700      C
66800      C
66900      C
67000      C
67100      C
67200      C
67300      C
67400      C
67500      C
67600      C
67700      C
67800      C
67900      C
68000      C
68100      C
68200      C
68300      C
68400      C
68500      C
68600      C
68700      C
68800      C
68900      C
69000      C
69100      C
69200      C
69300      C
69400      C
69500      C
69600      C
69700      C
69800      C
69900      C
70000      C
70100      C
70200      C
70300      C
70400      C
70500      C
70600      C
70700      C
70800      C
70900      C
71000      C
71100      C
71200      C
71300      C
71400      C
71500      C
71600      C
71700      C
71800      C
71900      C
72000      C
72100      C
72200      C
72300      C
72400      C
72500      C
72600      C
72700      C
72800      C
72900      C
73000      C
73100      C
73200      C
73300      C
73400      C
73500      C
73600      C
73700      C
73800      C
73900      C
74000      C
74100      C
74200      C
74300      C
74400      C
74500      C
74600      C
74700      C
74800      C
74900      C
75000      C
75100      C
75200      C
75300      C
75400      C
75500      C
75600      C
75700      C
75800      C
75900      C
76000      C
76100      C
76200      C
76300      C
76400      C
76500      C
76600      C
76700      C
76800      C
76900      C
77000      C
77100      C
77200      C
77300      C
77400      C
77500      C
77600      C
77700      C
77800      C
77900      C
78000      C
78100      C
78200      C
78300      C
78400      C
78500      C
78600      C
78700      C
78800      C
78900      C
79000      C
79100      C
79200      C
79300      C
79400      C
79500      C
79600      C
79700      C
79800      C
79900      C
80000      C
80100      C
80200      C
80300      C
80400      C
80500      C
80600      C
80700      C
80800      C
80900      C
81000      C
81100      C
81200      C
81300      C
81400      C
81500      C
81600      C
81700      C
81800      C
81900      C
82000      C
82100      C
82200      C
82300      C
82400      C
82500      C
82600      C
82700      C
82800      C
82900      C
83000      C
83100      C
83200      C
83300      C
83400      C
83500      C
83600      C
83700      C
83800      C
83900      C
84000      C
84100      C
84200      C
84300      C
84400      C
84500      C
84600      C
84700      C
84800      C
84900      C
85000      C
85100      C
85200      C
85300      C
85400      C
85500      C
85600      C
85700      C
85800      C
85900      C
86000      C
86100      C
86200      C
86300      C
86400      C
86500      C
86600      C
86700      C
86800      C
86900      C
87000      C
87100      C
87200      C
87300      C
87400      C
87500      C
87600      C
87700      C
87800      C
87900      C
88000      C
88100      C
88200      C
88300      C
88400      C
88500      C
88600      C
88700      C
88800      C
88900      C
89000      C
89100      C
89200      C
89300      C
89400      C
89500      C
89600      C
89700      C
89800      C
89900      C
90000      C
90100      C
90200      C
90300      C
90400      C
90500      C
90600      C
90700      C
90800      C
90900      C
91000      C
91100      C
91200      C
91300      C
91400      C
91500      C
91600      C
91700      C
91800      C
91900      C
92000      C
92100      C
92200      C
92300      C
92400      C
92500      C
92600      C
92700      C
92800      C
92900      C
93000      C
93100      C
93200      C
93300      C
93400      C
93500      C
93600      C
93700      C
93800      C
93900      C
94000      C
94100      C
94200      C
94300      C
94400      C
94500      C
94600      C
94700      C
94800      C
94900      C
95000      C
95100      C
95200      C
95300      C
95400      C
95500      C
95600      C
95700      C
95800      C
95900      C
96000      C
96100      C
96200      C
96300      C
96400      C
96500      C
96600      C
96700      C
96800      C
96900      C
97000      C
97100      C
97200      C
97300      C
97400      C
97500      C
97600      C
97700      C
97800      C
97900      C
98000      C
98100      C
98200      C
98300      C
98400      C
98500      C
98600      C
98700      C
98800      C
98900      C
99000      C
99100      C
99200      C
99300      C
99400      C
99500      C
99600      C
99700      C
99800      C
99900      C
100000      C

```

```

30700      D1Y2=H*F3(X2,Y2,XY,Z2,T)
30800      D1Z2=H*F4(X2,Y2,XY,Z2,T)
30900      C
31000      D2X2=H*F1(X2+D1X2/2.,Y2+D1Y2/2.,XY+D1XY/2.,Z2+D1Z2/2.,T+H/2.)
31100      D2Y2=H*F2(X2+D1X2/2.,Y2+D1Y2/2.,XY+D1XY/2.,Z2+D1Z2/2.,T+H/2.)
31200      D2XY=H*F3(X2+D1X2/2.,Y2+D1Y2/2.,XY+D1XY/2.,Z2+D1Z2/2.,T+H/2.)
31300      D2Z2=H*F4(X2+D1X2/2.,Y2+D1Y2/2.,XY+D1XY/2.,Z2+D1Z2/2.,T+H/2.)
31400      C
31500      D3X2=H*F1(X2+D2X2/2.,Y2+D2Y2/2.,XY+D2XY/2.,Z2+D2Z2/2.,T+H/2.)
31600      D3Y2=H*F2(X2+D2X2/2.,Y2+D2Y2/2.,XY+D2XY/2.,Z2+D2Z2/2.,T+H/2.)
31700      D3XY=H*F3(X2+D2X2/2.,Y2+D2Y2/2.,XY+D2XY/2.,Z2+D2Z2/2.,T+H/2.)
31800      D3Z2=H*F4(X2+D2X2/2.,Y2+D2Y2/2.,XY+D2XY/2.,Z2+D2Z2/2.,T+H/2.)
31900      C
32000      D4X2=H*F1(X2+D3X2,Y2+D3Y2,XY+D3XY,Z2+D3Z2,T+H)
32100      D4Y2=H*F2(X2+D3X2,Y2+D3Y2,XY+D3XY,Z2+D3Z2,T+H)
32200      D4XY=H*F3(X2+D3X2,Y2+D3Y2,XY+D3XY,Z2+D3Z2,T+H)
32300      D4Z2=H*F4(X2+D3X2,Y2+D3Y2,XY+D3XY,Z2+D3Z2,T+H)
32400      C
32500      T=T+H
32600      X2=X2+(D1Y2+2.*D2Y2+2.*D3X2+D4X2)/6.
32700      Y2=Y2+(D1Y2+2.*D2Y2+2.*D3Y2+D4Y2)/6.
32800      XY=XY+(D1XY+2.*D2XY+2.*D3XY+D4XY)/6.
32900      Z2=Z2+(D1Z2+2.*D2Z2+2.*D3Z2+D4Z2)/6.
33000      RETURN
33100      END
33200      C
33300      FUNCTION F1(X2,Y2,XY,Z2,T)
33400      COMMON ALFA,Q,N,LAMDA,EPS,EPS0,E
33500      REAL N,LAMDA
33600      R2=X2+Y2+Z2
33700      REE=SQRT(R2)
33800      CALL WAFNER(XI,REE)
33900      F1=(ALFA*(1.+LAMDA)+(1.-EPS)-XI/Q)*Y2+ALFA*(1.-LAMDA)*XY+
34000      * 2./(3.*N+Q)
34100

```

```

33800      RETURN
33900      END
34000      C
34100      FUNCTION F2(X2,Y2,XY,Z2,T)
34200      COMMON ALFA,Q,H,LAMDA,EPS,E=50,E
34300      REAL N,LAMDA
34305      R2=X2+Y2+Z2
34306      REE=SQRT(R2)
34307      CALL WAFNER(XI,REE)
34400      F2=(ALFA*(1.+LAMDA)+(EPS-1.)*XI/Q)*Y2-ALFA*(1.-LAMDA)*XY+
34500      * 2./(3.*H*Q)
34500      RETURN
34700      END
34800      C
34900      FUNCTION F3(X2,Y2,XY,Z2,T)
35000      COMMON ALFA,Q,H,LAMDA,EPS,E=50,E
35100      REAL N,LAMDA
35105      R2=X2+Y2+Z2
35107      REE=SQRT(R2)
35109      CALL WARNER(XI,REE)
35200      F3=-XI*XY/Q+ALFA*(1.-LAMDA)*(Y2-Y2)/2.
35300      RETURN
35400      END
35500      C
35600      FUNCTION F4(X2,Y2,XY,Z2,T)
35700      COMMON ALFA,Q,H,LAMDA,EPS,E=50,E
35800      REAL N,LAMDA
35802      R2=X2+Y2+Z2
35803      REE=SQRT(R2)
35804      CALL WARNER(XI,REE)
35900      F4=-YI*Z2/Q+2./(3.*H*Q)
35900      RETURN
35900      END

```