

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

29



**Determinación de las Propiedades Reológicas  
de Hules Naturales Utilizando un  
Extrusor de Tornillo**

**T E S I S**  
**Que para Obtener el Título**  
**de**  
**INGENIERO QUIMICO**

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

*Francisco Aramburo Sora*



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

TESIS 1978

M. ~~35~~ ~~35~~ 35

CHA \_\_\_\_\_

PRSC \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE : JESUS VAZQUEZ ROJAS \_\_\_\_\_  
VOCAL : HELIO FLORES RAMIREZ \_\_\_\_\_  
SECRETARIO : MARCO ANTONIO URESTI M. \_\_\_\_\_  
1ER. SUPLENTE: FERNANDO ITURBE HERMANN \_\_\_\_\_  
2DO. SUPLENTE: JOAQUIN PALACIOS AQUISIRAS \_\_\_\_\_

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:  
CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA  
SALTILLO, COAHUILA, MEXICO

\\ 1978 //

SUSTENTANTE:

FRANCISCO ARAMBURO SOTO Francisco Aramburo S.

ASESOR (FACULTAD DE QUIMICA)  
MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO Marco Antonio Uresti Maldonado

ASESOR (C.I.Q.A.)  
LUIS FRANCISCO RAMOS DE VALLE Luis Francisco Ramos de Valle

## AGRADECIMIENTOS

---

*Este estudio está comprendido dentro del proyecto "Determinación de Propiedades Físico-Mecánicas y Reológicas del Hule de Guayule", financiado por el programa Comisión Nacional de las Zonas Áridas (CONAZA) - Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) e implementado por el Centro de Investigación en Química Aplicada, a los cuales agradezco el permitirme la elaboración y publicación de esta Tesis.*

A MIS PADRES

*A quienes debo todo lo que soy.*

*Por su apoyo y cariño.*

A la señorita Juana María Rada  
Martínez por su paciencia y de-  
dicación en la mecanografía. A  
todos los que directa ó indirec  
tamente participaron en la ela-  
boración de este trabajo.

# INDICE

---

	PAG.
I. RESUMEN	7
II. INTRODUCCION	8
III. GENERALIDADES - HULES NATURALES	14
IV. ANTECEDENTES	24
MATERIALES IDEALES - Elásticos y Viscosos	25
FLUIDOS NO IDEALES	27
INSTRUMENTOS DE MEDICION	37
FLUJO EN UN CAPILAR	46
PROCESABILIDAD - Influencia del negro de Humo sobre las propiedades de flujo de los hules. Curvas de flujo como criterio de procesabilidad	63
V. PARTE EXPERIMENTAL	71
a) EQUIPO Y MATERIALES UTILIZADOS	71
b) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	72
VI. RESULTADOS Y DISCUSION	76
VII. CONCLUSIONES	86
LIMITACIONES DEL EQUIPO.	87
TABLAS DE RESULTADOS, GRAFICAS Y FOTOGRAFIAS	89
VIII. BIBLIOGRAFIA	131
APENDICE I	

# I RESUMEN

---

Se aplicaron las técnicas de reometría capilar utilizando un extrusor de tornillo para pruebas de laboratorio, en la determinación de las propiedades de flujo de los hules naturales de Guayule (*Parthenium Argentatum* Gray) y de Hevea (*Hevea Brasiliensis*), solos y con cargas de negro de humo.

Las curvas de flujo (gráficas logarítmicas de esfuerzo de corte  $\sigma$  v/s velocidad de corte  $\dot{\gamma}_n$ ) se obtuvieron a cuatro temperaturas para los hules sin carga. Para hules con carga se utilizaron tres concentraciones de negro de humo - tipo FEF (Fast Extrusion Furnace, clasificación ASTM-N 550), realizando los experimentos a una misma temperatura.

Se determinó la variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte (Gráficas de  $\eta_a$  v/s  $\dot{\gamma}_n$ ).

Los resultados se analizaron comparativamente observándose un comportamiento pseudoplástico. Los hule sin carga presentan un comportamiento muy similar entre sí. Para los hules con carga se observó el aumento característico de la viscosidad al aumentar la concentración de negro de humo; resultando el hule de Guayule ligeramente superior al hevea en sus propiedades de flujo, lo cual se traduce en una mejor procesabilidad del primero.

## II INTRODUCCION

---

Los artículos elaborados en base a materiales poliméricos han mantenido un auge sorprendente durante las últimas dos décadas, alcanzando esta industria una participación sustancial en la economía de un país. Así por ejemplo durante el año de 1975 el consumo de estos materiales en U.S.A. - fué de aproximadamente  $12.3 \times 10^6$  de toneladas componiéndose esta cifra de dos clases de materiales principalmente: plásticos con  $9.6 \times 10^6$  toneladas y hules con  $2.7 \times 10^6$  toneladas.<sup>1,2</sup> Estas cifras nos dan un consumo total de 41 kg. per capita. Restringiéndose en el área de hules, tanto sintéticos como naturales, el consumo mundial es de 10'402,500 toneladas.<sup>2</sup> Correspondiendo un 70% a hules sintéticos y el resto al hule natural. Considerando las cifras anteriormente mencionadas podemos ubicar la importancia de la industria manufacturera de artículos en base a elastómeros y de manera especial a hule natural que es el caso que nos ocupa en el presente estudio.

Los requerimientos técnicos de la industria hulera son: El conocimiento de las características de flujo, tanto del polímero como del formulado, dentro de un amplio intervalo de velocidades de corte y temperaturas, incluyendo primordialmente aquellos que se presentan a nivel industrial.<sup>4,5</sup> Las operaciones sucesivas que se realizan en una planta in-

dustrial tienen la finalidad de la obtención de calidad uniforme en el producto, requiriéndose cada vez mayor rapidez de producción lo cual viene reflejándose en el manejo de material a velocidades de corte más elevadas. En estos procesos es además importante obtener una consistencia exacta de los materiales.<sup>5</sup> Para predecir este tipo de comportamiento no es suficiente el conocimiento de las propiedades físico-químicas del polímero involucrado tales como su peso molecular ó viscosidad de soluciones sino que es necesario como se mencionó anteriormente evaluar los sistemas bajo las condiciones típicas de proceso.<sup>6</sup>

El proceso normal de elaboración de un artículo manufacturado basado en hule natural se ve sometido a condiciones que abarcan un amplio intervalo de esfuerzos y velocidades de corte.<sup>3</sup>

Los artículos elaborados con 100% del elastómero padecen de propiedades físico-mecánicas pobres. La mejora de estas propiedades se efectuó por medio de una reacción en estado sólido denominada vulcanización, descubierta por Charles Goodyear en 1839, consistiendo en la reticulación de las moléculas entre sí mediante puentes de azufre. Aún este incremento en propiedades físico-mecánicas fué mejorado por la adición de cargas reforzantes siendo el material más empleado en este caso el negro de humo.<sup>5,7,8</sup> En la actualidad el

85% de los artículos elaborados en base al hule natural son formulados empleando diferentes cantidades y tipos de cargas reforzantes e introduciendo diversos sistemas vulcanizantes (azufre-acelerador).

Considerando lo anterior se han originado diversas etapas que generalmente se efectúan para la elaboración de un artículo como son: mezclado, formado y vulcanización.

a) Mezclado.- Esta etapa consiste en dos operaciones siendo la primera el masticado, el cual es necesario para incrementar la plasticidad del elastómero y por lo tanto hacerlo aumentar su procesabilidad. Esta operación ejerce sobre el polímero una acción degradante en el peso molecular reflejándose en una disminución de la viscosidad. Es de suma importancia un control preciso debido a la etapa subsecuente que es el mezclado propiamente dicho. Un equilibrio debe establecerse en la obtención de la viscosidad resultante del masticado ya que una viscosidad alta favorece un esfuerzo de corte elevado derivando en una mejor disgregación de los aglomerados del relleno, por otro lado, una baja viscosidad favorece la humectación de las partículas de relleno por el hule redundando en una mayor uniformidad en las propiedades físico-mecánicas de la muestra. La operación de mezclado involucra la separación de los agregados de la carga, incorporación de la carga y siste--

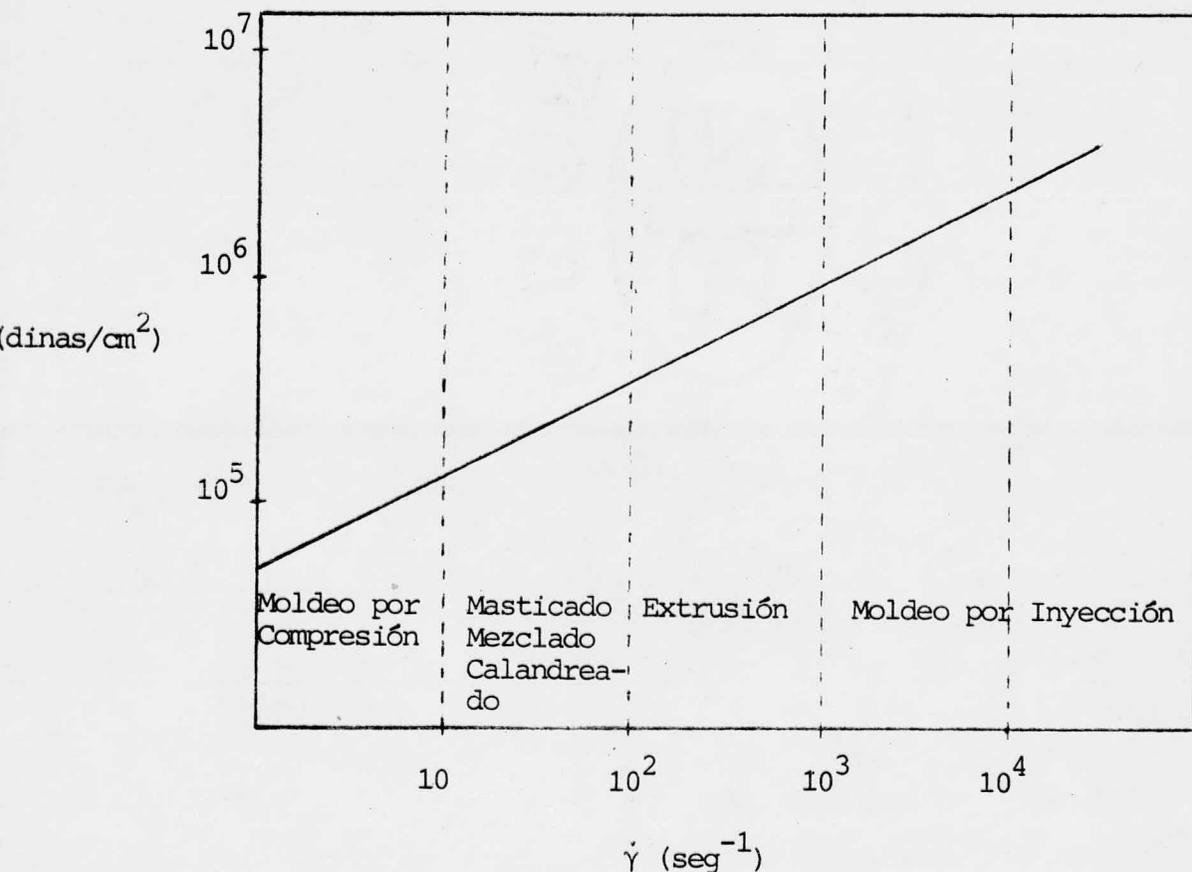
mas vulcanizantes en la matriz polimérica y dispersión y -  
unificación del sistema hule-carga y aditivo. <sup>5,7-11</sup>

b) Formado.- La masa resultante del mezclado es inducida, en operaciones sucesivas, a la adquisición de la forma final del artículo diseñado, ésto se logra generalmente en dos partes, un preformado abarcando las operaciones de calandreo y extrusión y un moldeo final con diversas variantes como son: inyección, compresión, etc. Dependiendo de la operación involucrada así es la velocidad de corte empleada ó sea bajo determinadas magnitudes y formas de esfuerzo se producen diferentes velocidades y clases de flujo del formulado (compound). <sup>5,7-11</sup>

En esta etapa del conocimiento de la viscosidad respecto a la velocidad de corte usada es de primordial importancia para el diseño y operación de los equipos involucrados.

A continuación se presenta esquemáticamente el comportamiento de un hule formulado bajo las diferentes operaciones enumeradas anteriormente.

c) Vulcanización.- Una vez alcanzada la forma deseada del artículo el compound es susceptible de deformación por un esfuerzo, para lograr una permanencia de la forma es necesario



cesario inducirle una cierta rigidez, ésto es logrado por medio de la reacción de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Esta reacción es efectuada por medio de calor y presión usando como agente reticulante el azufre. - Las condiciones de reacción varían dependiendo del sistema acelerador empleado y de la rigidez deseada.<sup>5,8</sup>

De las etapas descritas, las dos primeras (mezclado y formado) implican un 70-80% del tiempo empleado en la elaboración de una artículo, orientados fundamentalmente al manejo y transporte de materiales, efectuándose és-

to a diversas velocidades y a través de diversas geometrías. Estas desde las más sencillas como son a través de rodillos de separación dada (molino abierto y calandria), orificios cilíndricos y anulares (extrusión e inyección) hasta las geometrías más complicadas como son las comprendidas al efectuarse el llenado de moldes.<sup>5,7-11</sup>

Debido a todo lo anterior el conocimiento del comportamiento del fluido dependiendo de esfuerzos y velocidades de corte es de primordial importancia.<sup>3-11</sup> La descripción de este comportamiento se efectúa con lo denominado curvas de flujo que es la orientación seguida en este estudio, efectuándose para hules naturales procedentes de dos diferentes fuentes a saber: *Hevea Brasiliensis* y *Parthenium Argentatum* Gray (Guayule).

### III GENERALIDADES

---

#### HULES NATURALES

Existen en la naturaleza una gran variedad de plantas que contienen hule, y únicamente dos de ellas han sido explotadas comercialmente. El árbol del hule, conocido con el nombre científico de *Hevea Brasiliensis*, ha sido desde el inicio de la industria hulera el principal -- abastecedor de hule en todo el mundo.<sup>5,7,8</sup>

La otra planta es el *Parthenium Argentatum* Gray, -- más comunmente conocido como Guayule, el cual desde 1910 ha tenido una serie de altibajos en su utilización e importancia como fuente de hule natural, en estos últimos -- años ha vuelto a llamar la atención de investigadores -- científicos que han realizado nuevos estudios haciendo -- uso de los recursos tecnológicos modernos, logrando con -- ellos ganar para esta planta una nueva y seria consideración como un recurso comercialmente factible de obten---  
ción de hule.<sup>12</sup>

El árbol de *Hevea* es originario de la región ecuatorial de América. Es posible que el hule haya sido conocido por el hombre desde el siglo VI de nuestra era. -- Sin embargo la primera mención que se hace de él se encuen

tra en el libro "De Orbe Novo" que escribiera Pietro Martire d'Anghiera, publicado en latín en 1516.<sup>8</sup>

El interés de todo lo que se podía hacer con el hule fué estimulado en el siglo XVIII por dos franceses, C.M. de la Condamine y C.F. Fresneau, cuyas escrituras encerraban las primeras descripciones del árbol del hule, así como de los métodos usados por los nativos para extraer el látex y hacer artículos de utilidad con él.

Hacia fines del siglo XVIII, las propiedades del hule tal como se obtenía del árbol eran conocidas en toda Europa.

La industria del hule se inició como tal con la invención del primer masticador de hule en 1820 por el Inglés Thomas Hancock. Con el fin de entender y utilizar mejor los materiales con que estaba trabajando, Hancock acudía a varios consultores, siendo Michael Faraday uno de ellos. En el período de 1824 a 1826, Faraday publicó dos de los primeros estudios sobre propiedades y estructura del hule, notando su composición química básica, el fenómeno de pegajosidad (tack) entre superficies, la elasticidad del material, su comportamiento como aislante eléctrico y su impermeabilidad al aire.<sup>7</sup>

El obstáculo más grande que la industria hulera - encontró para su desarrollo fué la susceptibilidad del hule a los cambios de temperatura, obstáculo que fué ven cido en 1939 cuando Charles Goodyear descubrió la vulcanización.<sup>5,8</sup>

Con el descubrimiento de Goodyear las aplicaciones del hule se multiplicaron y las demandas de hule --\_ crudo se hicieron cada vez mayores. Sin embargo, lo que dió mayor impulso a esta industria fué la reinención del neumático por J.B. Dunlop.

Conforme la demanda mundial de hule iba en aumento se hizo evidente que el abastecimiento obtenido de los árboles de las selvas del Amazonas, sería muy pronto insu ficiente.

Henry Wickman, actuando como agente del gobierno Inglés en la India, recolectó semillas de Hevea cerca del Amazonas, llevándolas a los Jardines de Kew en Inglaterra.<sup>8</sup> En el siguiente año se enviaron simientes a Malasia y - Ceylan. De aproximadamente 2000 plantas que fueron envia das desde Kew, es probable que menos de 50 hayan sobrevi vido y solo 22 plantas fueron recibidas en Singapur. De esta manera se inició una actividad que culminaría con la plantación y explotación organizada del hule de Hevea en

tierras lejanas a su origen. Malasia e Indonesia son en la actualidad los principales productores de hule natural.

Desde el descubrimiento de la vulcanización hasta nuestros días, el número de aplicaciones prácticas que puede dársele al hule natural ha crecido constantemente, llegando a ocupar un lugar de primordial importancia en la industria.

En tiempos de la Segunda Guerra Mundial, el vecino país de los Estados Unidos se vió desprovisto de cerca del 90% de su abastecimiento de hule natural a causa de la ocupación japonesa del sureste de Asia. Fué en ese entonces que el hule extraído del Guayule acaparó la atención de los industriales de Norte América, ya que, a pesar de la baja calidad rendida por las técnicas de obtención entonces utilizadas, éste hule podía sustituir en muchos aspectos al hule de Hevea.<sup>12,13</sup> Esta crisis dió lugar también al florecimiento de la hasta entonces oscura industria de los hules sintéticos.

Actualmente, debido a los acontecimientos político-sociales que se han venido suscitando en los últimos años en el sureste asiático, los Estados Unidos vuelven a sentir la necesidad de buscar otras formas de suplir sus

necesidades de este material.

Los hules sintéticos no parecen ser una solución viable, pues la materia prima para su producción proviene del petróleo, el cual, por ser un recurso no renovable, aumenta de valor a medida que las reservas disminuyen.

Como resultado de todo esto, el hule extraído de la planta de Guayule ha vuelto a ser considerado seriamente como un sustituto del hule de Hevea.

La planta del Guayule es un arbusto nativo de las zonas semiáridas de la parte norte central de México y del sur de Texas, se encuentra disperso en 337,000 Km<sup>2</sup> del desierto de Chihuahua y regiones circundantes. En Estados Unidos crece en el área Trans Pecos (Stockton Plateau y la región del Big Bend) del sureste de Texas.

La altura media de una planta de Guayule es de 60 cm,; tiene pequeñas hojas cubiertas de una cera blanca que las protege de la sequía y un pabellón de diminutas flores sostenidas por tallos excepcionalmente largos.

En arbustos de Guayule silvestre, el hule constituye, en promedio, cerca del 10% del peso total de la planta, (en base seca) sin embargo, debido a su variabilidad

genética es posible encontrar arbustos con un contenido de hule hasta de 26% y otros carentes de él.

Durante mucho tiempo el guayule no fué más que una curiosidad, sin embargo, durante la primera década de este siglo atrajo la atención como fuente de hule natural y varias fabricas de extracción fueron construídas en México y Texas. En el año de 1910, cerca del 50% del hule de los Estados Unidos fué extraído de arbustos de Guayule. Se invirtieron 30 millones de dólares en una compañía guayulera, la Continental Mexican Rubber Company.

De 1910 a 1946 los Estados Unidos importaron más de 68,000 toneladas de hule de Guayule mexicano.

En 1930 el departamento de guerra reconoció la vulnerabilidad de los Estados Unidos en sus abastecimientos de hule. Dwight D. Eisenhower fué asignado para estudiar el Guayule como una alternativa. Su reporte enfatizaba la necesidad de proteger las plantas de Guayule reservándola para emergencias estratégicas, y que el gobierno federal apoyara su desarrollo. Su consejo fué ignorado y en 1941 E.U. y sus aliados se vieron de pronto desprovistos de más del 90% de su abastecimiento de hule natural, cuando las fuerza japonesas invadieron el

sureste de Asia.

En 1942 se inició el programa de emergencia del hule "ERP" (Emergency Rubber Project). Más de 1000 científicos y técnicos fueron asignados a la investigación y producción del guayule. En tres años, respaldada por una fuerza de 9000 trabajadores, el "ERP" plantó cerca de 13,000 hectáreas de Guayule.

Hacia el final del programa, se producían 15 toneladas diarias de hule en fabricas situadas en Salinas y Bakersfield, California. Cuatro molinos de Guayule se instalaron en México; a fines de 1942 estos molinos procesaban 180 toneladas del arbusto cada 24 horas.

Mientras tanto, el desarrollo y la producción de hule sintético continuaba su vertiginosa carrera a un costo aproximado de 650 millones de dólares.

Al final de la guerra, frente a la potente industria de los elastómeros sintéticos y los exedentes de hules de Hevea en el sureste de Asia, la justificación estratégica y económica en la producción del hule de Guayule había desaparecido. Todavía después de 1946, el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, continuó la investigación sobre Guayule, aunque sus esfuerzos no

fueron debidamente apoyados. Sin embargo se lograron me  
joramientos genéticos promisorios y nuevos avances en el  
procesamiento y calidad del hule. A pesar de ésto, en -  
1953 el programa Federal de Investigación de Guayule, lle  
vado a cabo en la estación experimental de Salinas, se-  
dió por terminado.<sup>12</sup>

La importancia que adquirió el Guayule durante el  
período que duró el "ERP", dió como resultado una gran -  
cantidad de trabajos, algunos de los cuales fueron dados  
a conocer a través de publicaciones en revistas de la ma  
teria.

Como ejemplos podemos mencionar los realizados por  
Morris, James, Bong Lew, y Werkenthin, sobre los efectos  
de la combinación de agentes aceleradores y curativos, -  
de los efectos sobre las propiedades físicas de varios  
factores como la temperatura de curado y de molido y los  
efectos de algunos antioxidantes.<sup>14,15,16</sup>

Clark y Place realizaron estudios del efecto de  
cargas de negro de humo en varios tipo de guayule desa-  
rrollando también algunas formulaciones de prueba.<sup>17</sup> Hau-  
ser y Le Beau realizaron también estudios de formulación  
del hule de Guayule.<sup>18</sup>

Recientemente, K.W. Taylor presentó un interesante trabajo sobre el pasado y el futuro del Guayule en lo que respecta a los procesos de obtención.<sup>19</sup>

Paralelamente a los esfuerzos de Estados Unidos, se realizaron intentos de cultivar Guayule en Australia, Argentina, México, España, Turquía y la Unión Soviética; actualmente no existen plantaciones comerciales de Guayule en ninguna parte del mundo aunque recientemente se iniciaron algunos experimentos en Israel, Arizona y California.

Sólo en México se continuó el desarrollo del Guayule, y como resultado del conocimiento acumulado en -- años anteriores, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y la Comisión Nacional de las Zonas Áridas están empeñados en la producción experimental de hule de Guayule, del cual se estima que existen 2.6 millones de toneladas de arbustos adultos, distribuidos en 4 millones de hectáreas en los estados de Coahuila, Zacatecas, Chihuahua, - Nuevo León y San Luis Potosí. El plan a largo plazo, es cosechar 300,000 toneladas anuales, que producirían -- 30,000 toneladas de hule de Guayule desresinado.<sup>12</sup>

En el año de 1976 en la ciudad de Saltillo Coahuila, fué terminada una planta piloto destinada a la experien

mentación y optimización de los procesos de obtención de hule a partir del arbusto de Guayule. La planta procesa una tonelada de arbusto diariamente. El producto obtenido actualmente es un hule desresinado de mejor calidad que el obtenido durante los años que existió el "ERP".

## IV ANTECEDENTES

---

Con el fin de presentar un panorama general del criterio seguido para estudiar el comportamiento en flujo de los hules naturales utilizados en este trabajo, se describen aquí los fundamentos de la reología.

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. Es la rama de la física que se ocupa de la mecánica de los cuerpos deformables.

La reología se ocupa primordialmente de la deformación de cuerpos cohesivos, no obstante, se ha extendido para estudiar la fricción de sólidos, y el flujo de sustancias en forma de partículas, tales como los polvos. La disgregación de sólidos a partículas más pequeñas y líquidos a gotas se incluye también en los estudios de la reología, así como el reverso de estos efectos, es decir, la unión ó cohesión de partículas ó gotas para formar una masa continúa.

20

Nuestra atención estará principalmente enfocada en los materiales conocidos como viscoelásticos, ó sea, áquellos que cuando se ven sometidos a la acción de fuerzas externas tienen un comportamiento que es una combinación del presentado por un sólidos elástico y del presentado por un líquido viscoso. El principal ejemplo de este tipo de materiales lo encontramos -

en los polímeros.

Hay un factor común entre sólidos, líquidos y todos estos materiales intermedios: sí se aplica una fuerza ó carga sobre cualquiera de ellos, se deformarán.

Podemos considerar que la deformación se divide en dos tipos. 1) Deformación espontaneamente reversible llamada elasticidad, y, 2) Deformación irreversible llamada flujo.

Para entender el comportamiento en flujo de los materiales poliméricos, trataremos primeramente con el comportamiento de algunos materiales ideales.

No hay razón para esperar de antemano que los materiales reales se comporten de acuerdo al patrón establecido por las ecuaciones resultantes del análisis de materiales ideales, sin embargo el comportamiento no ideal de los primeros se comprende mejor considerando sus desviaciones de la idealidad.<sup>21</sup>

**MATERIALES IDEALES: ELASTICOS Y VISCOSOS.**

**Sólido Ideal.**

Un cuerpo elástico ideal es áquel que se deforma reversiblemente y para el cual la deformación es proporcional al esfuerzo. Este postulado se conoce como la ley de Hooke, la cual para un material sometido a tensión puede expresarse por

la siguiente ecuación:

$$\sigma_T = E\gamma_T = E \frac{\Delta L}{L} \quad (1)$$

donde:

$\sigma_T$  = esfuerzo de tensión aplicado

$\gamma_T$  = deformación de tensión resultante ó sea incremento en longitud  $\Delta L$  con respecto a la longitud original  $L$ .

$E$  = módulo de elasticidad.

Otro tipo de deformación importante es la producida por un esfuerzo cortante. Considerese la Figura 1.

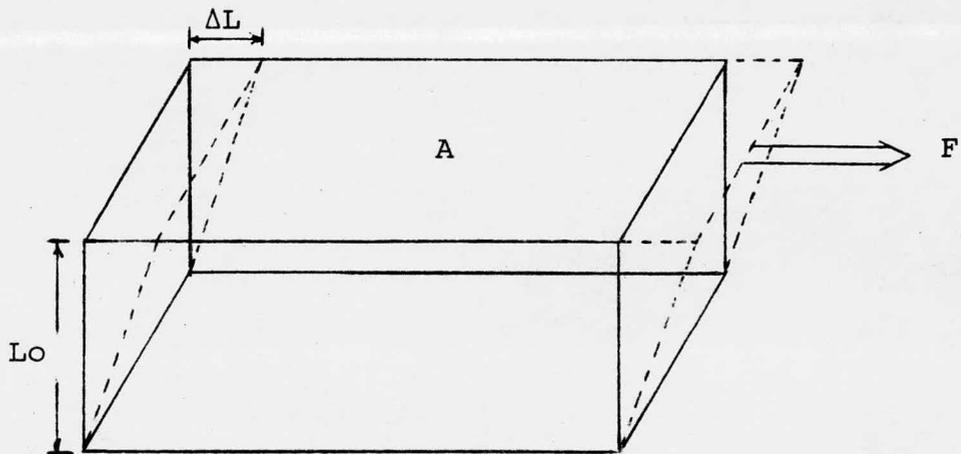


FIGURA 1

Si una fuerza  $\underline{F}$  se aplica en la superficie superior de área  $\underline{A}$ , manteniendo fija la superficie inferior el esfuerzo de corte que se produce se define como  $F/A$  y se representa por

$\sigma$ . Si la distancia entre las dos superficies es  $L_0$  y el desplazamiento de la superficie superior es  $\Delta L$ , podemos obtener la siguiente relación:

$$\sigma = G \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) = G \gamma_s \quad (2)$$

donde:

$G$  = módulo de corte

$\gamma_s$  = deformación cortante

En base a la suposición de proporcionalidad entre esfuerzo y deformación en pequeños elementos de volumen de material, se desarrolló toda una teoría mecánica de la elasticidad, principalmente durante el siglo XVIII. Estas matemáticas han sido ampliamente utilizadas en ingeniería para predecir las propiedades mecánicas de materiales estructurales de varias formas y tamaños.

En las aplicaciones prácticas de la teoría matemática de la elasticidad, usualmente la discusión se limita a pequeñas deformaciones, ya que, para la mayoría de las sustancias, ésta es la región donde el flujo es inapreciable y las deformaciones son razonablemente proporcionales al esfuerzo. <sup>20</sup>

Fluido Ideal. Fluido Newtoniano.

En este cuerpo la velocidad de flujo es proporcional al

esfuerzo.

En la Figura 2 se muestran dos placas paralelas de área  $A$  separadas una distancia  $r$ , entre las cuales se encuentra un fluido ideal.

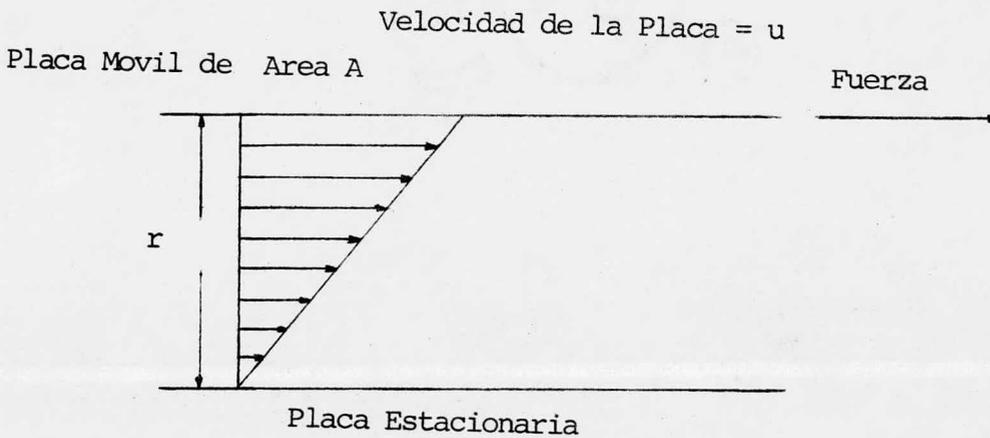


FIGURA 2

Se aplica una fuerza  $F$  a la placa superior, produciéndose un esfuerzo cortante igual a  $F/A$ , moviéndose la placa con una velocidad uniforme  $u$  mientras la fuerza aplicada permanezca constante. (El fluido no presenta ninguna tendencia a recuperar su forma primitiva cuando la fuerza deja de actuar).<sup>20,21</sup>

Puesto que el esfuerzo de corte se transmite uniformemente a través del líquido hasta el plano inferior, cada capa

de fluido situada dentro del espacio de altura  $r$ , se deslizará en relación con la adyacente, originándose así una variación - uniforme de la velocidad del fluido con respecto a la distancia  $r$ .

Los fluidos que se comportan de la manera descrita reciben el nombre de fluidos Newtonianos, ya que su comportamiento es descrito por la ley de Newton de la viscosidad "La resistencia que resulta de la falta de deslizamiento originada en un fluido -sin modificarse ninguna otra propiedad- es proporcional a la velocidad con la cual las partes del fluido están siendo separadas unas de otras." <sup>20</sup> Esto se expresa en la siguiente ecuación:

$$\sigma = \mu \left( \frac{du}{dr} \right) \quad (3)$$

donde  $\mu$  se conoce como coeficiente de viscosidad, y,  $\frac{du}{dr}$  es el gradiente de velocidad ó velocidad de corte.

Así pues, la deformación viscosa se expresa en términos de velocidad de corte, la cual es el cambio en velocidad de flujo con la distancia, medida ésta perpendicularmente a la dirección del flujo.

En un fluido newtoniano sometido a una fuerza constante la deformación progresa uniformemente con el tiempo. En un tiempo  $dt$ , la deformación  $dL$  del elemento es igual a la distan-

cia que ha viajado el plano superior, ó sea:

$$dL = u dt \quad (4)$$

La deformación diferencial  $d\gamma_s$ , viene dada por,  $dL/r$ , -  
ésto es:

$$d\gamma_s = \frac{u}{r} dt = \frac{du}{dr} dt \quad (5)$$

ó bien

$$\frac{d\gamma_s}{dt} = \frac{du}{dr} \quad (6)$$

Sí representamos la velocidad de corte por,  $\dot{\gamma}$ , donde el punto indica una primera derivada con respecto al tiempo, podemos escribir:

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (7)$$

Para un fluido newtoniano el coeficiente de viscosidad  $\mu$ , es independiente de la velocidad de corte,  $\dot{\gamma}$ .

Observando las ecuaciones (2) y (7) podemos comparar el comportamiento de un fluido newtoniano y de un sólido de Hooke sometidos a un esfuerzo de corte determinado. En el sólido, la deformación total producida es constante, mientras que en

el fluido newtoniano la velocidad de deformación es constante y la deformación total producida puede aumentar indefinidamente para un esfuerzo de corte determinado.

El agua y los fluidos de peso molecular razonablemente bajo, presentan por lo general un comportamiento newtoniano.

Hasta esta parte nos hemos estado refiriendo a materiales ideales. A continuación nos referimos a los materiales no-ideales.

#### Fluidos No-Ideales.

Muchos fluidos reales cuando son sometidos a flujo, no exhiben el comportamiento sencillo de los fluidos newtonianos, para los cuales la viscosidad es constante.

En el caso de estos fluidos la viscosidad varia con el esfuerzo de corte ó con la velocidad de corte: Tales materiales se conocen como fluidos no-newtonianos.

Entre los fluidos no-newtonianos podemos encontrar algunos en los cuales la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$  en un punto dado, es una función del esfuerzo de corte en ese punto y nada más. Estos se pueden definir por la siguiente relación:

$$\dot{\gamma} = f(\sigma)$$

(8)

Graficamente se pueden representar por una curva de esfuerzo de corte contra velocidad de corte  $\sigma$  V/S  $\dot{\gamma}$ . Tales gráficas se conocen como "Curvas de flujo", y más adelante, se verá la aplicación práctica de éstas.

Las curvas de la Figura 3 representan de una manera general los diferentes comportamientos que pueden darse en esta clase de fluidos.

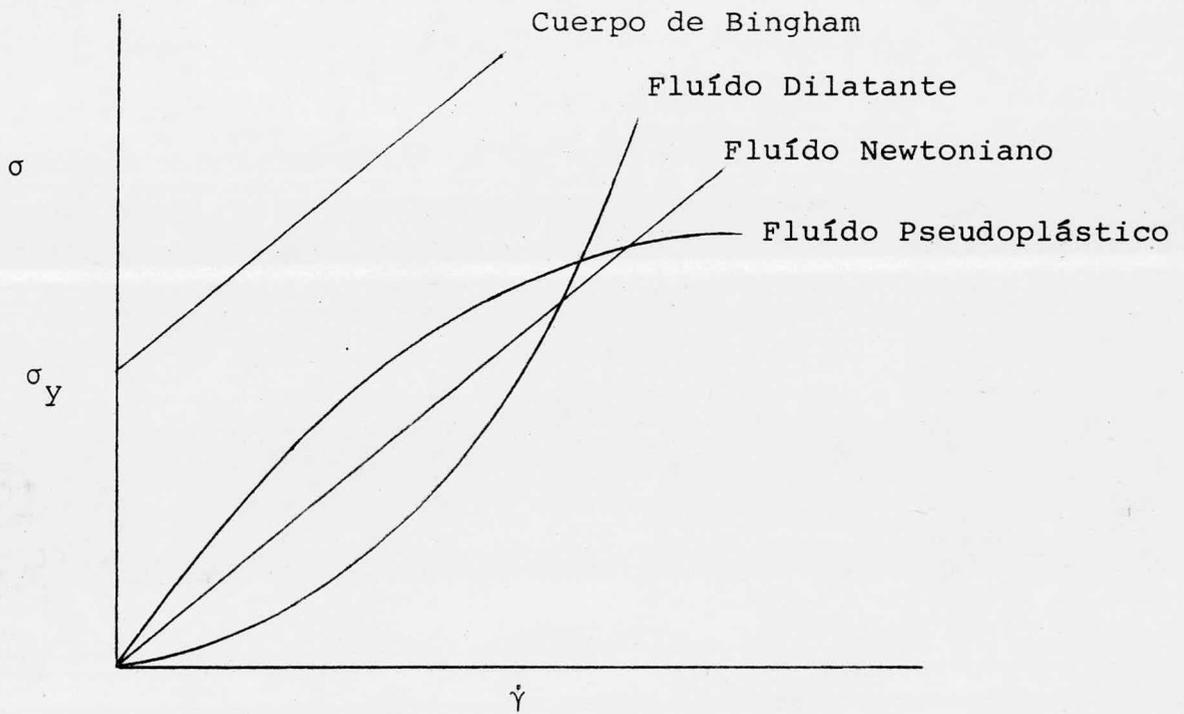


FIGURA 3

Para el fluido newtoniano ya considerado, sabemos que:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\mu} \tag{9}$$

y para este caso:

$$f(\sigma) = \frac{\sigma}{\mu} \quad (10)$$

El cuerpo de Bingham es un material idealizado, el cual se supone que tiene una estructura interna que se colapsa cuando el esfuerzo aplicado alcanza un cierto valor  $\sigma_y$ , llamado esfuerzo de cedencia. El material fluye bajo la acción de este esfuerzo y la velocidad de corte aumenta linealmente con el incremento de esfuerzo de corte. Este comportamiento puede representarse por la siguiente ecuación.

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\mu} (\sigma - \sigma_y) \quad (11)$$

$$\text{para } \sigma \geq \sigma_y$$

En los fluidos pseudoplásticos la velocidad de corte aumenta de una manera más que lineal con el esfuerzo de corte, lo cual se puede apreciar en la curva de flujo para este material.

Una consecuencia directa de lo anterior es que no se puede obtener una constante de proporcionalidad entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte, como es el caso para los fluidos newtonianos para los cuales la constante de proporcionalidad es  $\mu$ , coeficiente de viscosidad ó simplemente, viscosidad.

Para los flúidos pseudoplásticos se define una viscosidad aparente, representada por  $\eta_a$ , dada por la relación.

$$\eta_a = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (12)$$

La viscosidad aparente disminuye al aumentar la velocidad de corte para flúidos pseudoplásticos.

Se han propuesto muchas ecuaciones para definir el comportamiento en flujo de los materiales pseudoplásticos. Sin embargo, se ha encontrado que, aparte de fallar en su finalidad, las matemáticas involucradas para resolver hasta los casos más simples con estas ecuaciones, son difíciles y poco justificadas desde un punto de vista práctico. La excepción a esto es la ecuación de Ostwald-de Waele, llamada ley de la potencia, que tiene la forma :

$$\sigma = K ( \dot{\gamma} )^n \quad (13)$$

donde ;

K = índice de consistencia

n = índice de comportamiento de flujo.

Podemos expresar esta ecuación en forma logarítmica tomando la siguiente forma:

$$\log \sigma = \log K + n \log \dot{\gamma} \quad (14)$$

Utilizando esta forma de la ecuación, se pueden representar gráficamente los valores de  $\log \sigma$  contra  $\log \dot{\gamma}$ , obteniendo de esta manera una línea recta.

Lo anterior es cierto para polímeros fundidos, los cuales dan una línea recta en un intervalo de una ó dos décadas de velocidad de corte. Para intervalos más amplios, las líneas tienden a ser curvas ó sea que  $n$ , el exponente de la ley de la potencia tiende a disminuir con el incremento de la velocidad de corte.<sup>20,21,22</sup>

Mediante una manipulación sencilla se puede dar otra forma a la ecuación y obtener una relación entre  $\eta_a$  y las constantes  $K$  y  $n$ .

Por definición:

$$\eta_a = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (12)$$

y

$$\sigma = K (\dot{\gamma})^n \text{ es la ley de la potencia, ec.} \quad (13)$$

combinando estas dos ecuaciones se obtiene:

$$\eta_a = K (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (15)$$

El valor de  $n$  dá una indicación de la desviación del comportamiento del fluido con respecto al fluido newtoniano en los que el valor de  $n$  es igual a 1 y para el caso de los

fluídos pseudoplásticos  $n$  es menor que la unidad.

Ahora bien, con respecto a los fluídos dilatantes se puede apreciar en la curva de flujo para estos materiales -- (Figura 3) que su comportamiento es opuesto al de los pseudoplásticos. Esto es, la viscosidad aparente  $\eta_a$ , aumenta al incrementarse la velocidad de corte.

En este caso también se usa la ley de la potencia para tratar de describir el comportamiento, con la diferencia de -- que el exponente  $n$  será mayor que 1.

Como se dijo anteriormente, la velocidad de corte de -- los fluídos representados en la Figura depende únicamente del esfuerzo de corte, y la viscosidad depende a su vez de la velo ci dad y esfuerzo de corte, por lo cual se les llama también -- fluídos independientes del tiempo.

Sin embargo, existen algunos líquidos cuyas propiedades de flujo, tales como la viscosidad aparente, cambian a -- medida que transcurre el tiempo durante el cual se mantiene -- la aplicación del esfuerzo deformante. En algunos casos el -- cambio es reversible, ó, al menos, la viscosidad vuelve a su valor inicial después de un período de reposo suficientemente grande. Estos materiales se conocen como fluídos dependientes del -- tiempo, el estudio de los cuales comprende principalmente dos efectos reversibles; Tixotropía y reopexia.

La tixotropía es aquella propiedad de un material por virtud de la cual, la viscosidad aparente se vé reducida conforme aumenta el tiempo durante el cual se aplica una velocidad de deformación constante.

La reopexia es un efecto opuesto al anterior, es decir, el material exhibe una mayor resistencia a fluir al aumentar el tiempo durante el cual es deformado a velocidad constante.

Para poder tener un mejor conocimiento de las propiedades reológicas de una sustancia, es necesario investigar un amplio intervalo de la curva de flujo.

La información necesaria para construir una curva de flujo solo se puede obtener por medio de experimentación utilizando un aparato adecuadamente construído para tal fin.

A continuación se hará una somera descripción de algunos diseños que se han ideado para el estudio de propiedades reológicas de fluídos.

#### INSTRUMENTOS DE MEDICION.

Los instrumentos utilizados para medir propiedades reológicas son conocidos como viscosímetros ó reómetros.

Existen dos tipos principales de éstos: los viscosímetros rotacionales y los viscosímetros capilares.

Los métodos de viscosimetría rotacional se fundamentan en el hecho de que un cuerpo que gira sumergido en un líquido, experimenta un arrastre viscoso ó fuerza de retardo. La magnitud del arrastre viscoso es una función de la velocidad de rotación del cuerpo. 20

La ventaja principal de estas técnicas es que se pueden hacer mediciones continuas a una velocidad ó a un esfuerzo de corte fijos, en intervalos de tiempo determinados, siendo posible hacer medidas subsecuentes en otras condiciones, sobre la misma muestra y con el mismo instrumento.

Existen diferentes diseños de este tipo de instrumentos cuya característica distintiva es la geometría de las partes que las integran:

a) Viscosímetro de Cilindros Coaxiales.- El primer instrumento práctico de este tipo fué desarrollado por Couette en 1890. Este aparato consiste de un cilindro de radio  $R_b$  el cual se encuentra suspendido en una muestra del fluido dentro de un recipiente de radio  $R_c$ . La muestra cubre al cilindro anterior hasta una altura  $h$ . El fondo del cilindro interior está separado del exterior por una distancia  $l$ .

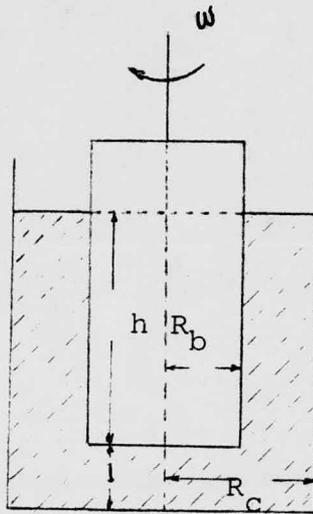


FIGURA 4

El cilindro interno gira con una velocidad angular  $\omega$ . Es equivalente que el movimiento lo efectúe tanto el cilindro externo como el interno, lo que interesa para el estudio es el movimiento relativo de magnitud  $\omega$ . Existen diversas maneras de medir la fuerza de arrastre y generalmente se emplea una varilla de torsión, similarmente existen diferentes maneras de mantener una velocidad de corte fija.

Tomando como base el comportamiento de los fluidos newtonianos se han desarrollado las siguientes ecuaciones para evaluar el esfuerzo de corte  $\sigma$  y la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$ .

$$\sigma = \frac{M}{2\pi r^2 h} \quad (16)$$

$$\dot{\gamma} = \left(-\frac{2\Omega}{r^2}\right) \left(\frac{R_b^2 R_c^2}{R_c^2 - R_b^2}\right) \quad (17)$$

donde:

$M$  = torque

$r$  = distancia radial

$\Omega$  = velocidad angular

b) Viscosímetro de Disco Rotatorio.- La geometría de disco rotatorio fué primeramente sugerida por Mooney en 1934. El aparato consta esencialmente de un disco que gira dentro de una cavidad en la cual se introduce el espécimen de prueba. El rotor tiene un radio  $R_b$  y un espesor  $h$ . El radio de la cavidad es  $R_c$  y su espesor es  $2l + h$ .

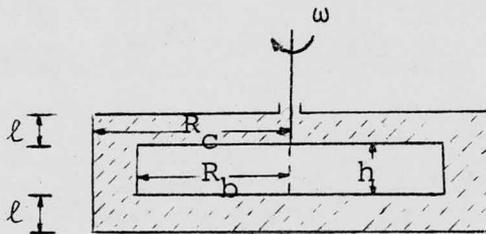


FIGURA 5

Este diseño en la actualidad es frecuentemente usado en la industria hulera en un aparato conocido como Viscosímetro Mooney.

El viscosímetro Brookfield es una modificación a este

diseño, en el cual el espesor del disco se hace tender a cero  $h \rightarrow 0$ ; éste es ampliamente usado en la industria de pinturas.

En ambos aparatos se fija la velocidad de rotación y la variable dependiente será el torque ejercido sobre la flecha del motor necesario para mantener una velocidad de rotación constante.

Las ecuaciones para velocidad y esfuerzo de corte son:

$$\sigma = \frac{M}{2\pi R^3} \quad (18)$$

$$y \quad \dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{2\ell} \quad (19)$$

donde:

M = torque

R = distancia radial

$\Omega$  = velocidad angular

$\ell$  = separación entre la cara inferior ó superior del disco y el fondo ó parte superior de la cavidad respectivamente.

c) Viscosímetro de Cono y Plato.- Este tipo de geometría fué también sugerido primeramente por Mooney y Ewart en 1934.

Debido a la geometría de los modelos anteriores, se producen efectos llamados de "borde" que se reflejan principalmente en la velocidad de corte, haciendo que ésta sea una función del radio. Estos efectos se reflejan en el esfuerzo

de corte de una manera similar, pero menos significativa. La geometría de este nuevo aparato minimiza los efectos mencionados y se encuentra que cuando  $\alpha < 3$ , ( $\alpha = \text{ángulo de conicidad}$ ) la velocidad de corte para un fluido newtoniano se representa simplemente por la relación:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (20)$$

el esfuerzo de corte es:

$$\sigma = \frac{3 M}{2 \pi R^3} \quad (21)$$

La Figura siguiente muestra esquemáticamente los elementos principales de este instrumento:

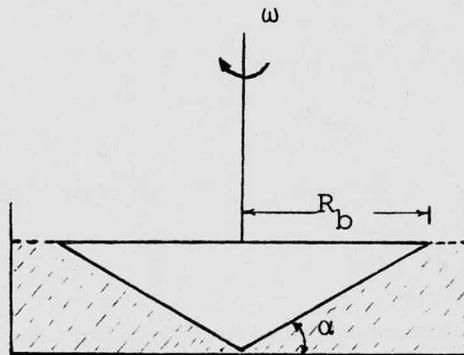


FIGURA 6

d) Viscosímetro de Cilindros Cónicos.- En las derivaciones que se efectúan para la obtención de las ecuaciones respectivas a los cilindros concéntricos y platos paralelos se suponen las características de un cilindro de longitud infinita, tal que, no se toma en cuenta el arrástre sobre la pared del fondo del cilindro, donde el término  $(h)$  fué usado para la altura, debiendo usarse una corrección  $(h+h_0)$ , donde  $(h_0)$  es la altura que debe añadirse debido a un flujo torcional generado en el fondo del cilindro, el cual se refleja como una contribución adicional al torque.

Como una forma de corregir parcialmente estos efectos, se aprovecha la geometría de cono y plato y se incorpora a los cilindros concéntricos dando lugar a la geometría de cilindros cónicos.

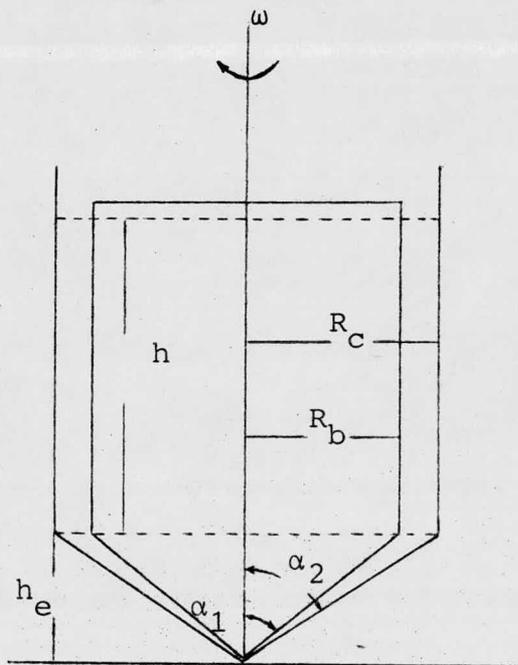


FIGURA 7

La ventaja de esta combinación es que la velocidad de corte promedio del ángulo cilíndrico y la parte cónica son las mismas, anulando el efecto de borde.

Las ecuaciones para esfuerzo y velocidad de corte, son las mismas que para cilindros concéntricos, ó sea:

$$\sigma = \frac{M}{2\pi r^2 h} \quad (16)$$

$$\dot{\gamma} = \left( - \frac{2\Omega}{r^2} \right) \left( \frac{Rb^2}{Rc^2} - \frac{Rc^2}{Rb^2} \right) \quad (17)$$

#### VISCOSIMETROS CAPILARES.

Una de las limitantes de los viscosímetros rotacionales concéntricos descritos anteriormente es la baja velocidad de corte que puede lograrse en ellos  $\approx 10^2 - 10^3 \text{ seg}^{-1}$ . Cuando son alcanzadas estas velocidades, se manifiestan turbulencias causantes del desalojo de las muestras del recipiente que los contiene.

Normalmente en la industria de los polímeros existen etapas del procesamiento que utilizan velocidades de corte hasta de  $10^5 \text{ seg}^{-1}$  (moldeo por inyección) las cuales no pueden predecirse usando los reómetros de tipo rotatorio.

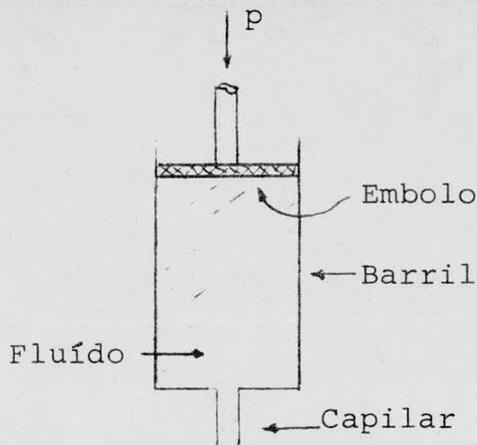


FIGURA 8

Los primeros intentos de mediciones de viscosidad datan de 1839. Hagen lo intentó de manera científica usando un viscosímetro capilar. El método consistía en forzar el paso de un fluido a través de un capilar. Hasta la fecha este diseño es usado satisfactoriamente.

Este tipo de instrumentos constan principalmente de un barril que contiene el fluido, en la parte inferior, el diámetro del barril es reducido a un capilar de radio mucho menor. En la parte superior es necesario ejercer una fuerza tal que haga fluir la muestra a través del capilar. Esta fuerza puede ser simplemente la acción de la gravedad, como es el caso de los viscosímetros capilares del vidrio cuya aplicación se limita a líquidos de baja viscosidad tales como las soluciones diluídas de polímeros.<sup>20,21</sup>

Cuando es necesario conocer las propiedades reológicas de soluciones concentradas de polímeros ó de polímeros fundidos es necesario aplicar una fuerza mucho mayor para hacer que estos materiales fluyan. De acuerdo a la forma en que esta fuerza es aplicada, se pueden tener dos variantes principales de este diseño:

- a) Instrumentos en los cuales el émbolo es forzado a bajar (empujando la muestra) dentro del barril a velocidad constante y la presión requerida para ésto es medida por un dinamómetro ó traductor de presión.

b) Aparatos en los cuales se aplica una carga constante en la parte superior del émbolo y se mide el gasto de fluido que resulta de ésto. La carga puede ser aplicada de dos maneras: por medio de un peso muerto ó aplicando una presión de un gas inerte.

Las ecuaciones utilizadas para obtener los datos de esfuerzo de corte  $\sigma$  y velocidad de corte  $\dot{\gamma}$ , con los viscosímetros capilares, son básicamente las que se obtienen cuando se analiza el flujo de un fluido a través de un tubo.

Las curvas de flujo de los materiales utilizados en el presente trabajo, fueron obtenidas utilizando las técnicas de reometría capilar. Por este motivo, se presenta a continuación la derivación de las ecuaciones pertinentes.

Flujo en un Capilar.

El flujo capilar es la base del más útil de los métodos utilizados para estudiar las propiedades de flujo a las altas velocidades de corte normalmente utilizadas en el procesamiento de polímeros fundidos.<sup>5,7-11,20,21,23-34</sup>

Es sabido que si la cabeza de presión aplicada a un fluido dentro de un tubo es incrementada, la respuesta es un incremento en el flujo del líquido. De la misma manera, en el caso de muchos líquidos tales como el agua, la descarga de

líquido  $Q$ , es proporcional a la presión  $\Delta p$ , de tal manera que se puede postular la ecuación siguiente:

$$Q = K\Delta P \quad (22)$$

para tales líquidos se encuentra que:

$$K = \frac{\pi R^4}{8\mu L} \quad (23)$$

y la ecuación (22) será:

$$Q = \frac{\pi \Delta P R^4}{8\mu L} \quad (24)$$

donde  $R$  es el radio de un tubo de longitud  $L$  y  $\mu$  es el coeficiente de viscosidad. La ecuación (24) es la representación matemática de la ley de Poiseuille.

Para los fluídos newtonianos, donde  $\mu$  es independiente de  $\dot{\gamma}$ , se puede calcular  $\mu$  de la pendiente de una gráfica de  $Q$  v/s  $\Delta P$ . Lo anterior no es posible para fluídos no-newtonianos y las gráficas de  $Q$  v/s  $\Delta P$  no tienen utilidad en este caso, resultando más conveniente usar los datos de  $Q$  y  $P$  para derivar información de  $\sigma - \dot{\gamma}$ , usualmente en forma de una curva de flujo. Tal información es independiente del tamaño y forma del aparato.<sup>21</sup>

En las derivaciones siguientes para encontrar las relaciones cuantitativas necesarias, se supondrá que:

- a) La velocidad del fluido en la pared del tubo es cero, ó sea que, no hay deslizamiento en la pared.
- b) El fluido es independiente del tiempo,  $\dot{\gamma} = f(\sigma)$  únicamente.
- c) El patrón de flujo es constante a lo largo de todo el tubo.
- d) El flujo es isotérmico.
- e) El fluido es incompresible.

Las ecuaciones de esfuerzo de corte en la pared del tubo se derivaran haciendo un balance de fuerzas en un elemento de fluido dentro de un tubo. <sup>20,21</sup>

La Figura 9 representa un tubo de longitud L y radio R con una caída de presión entre los extremos igual a  $\Delta p$ .

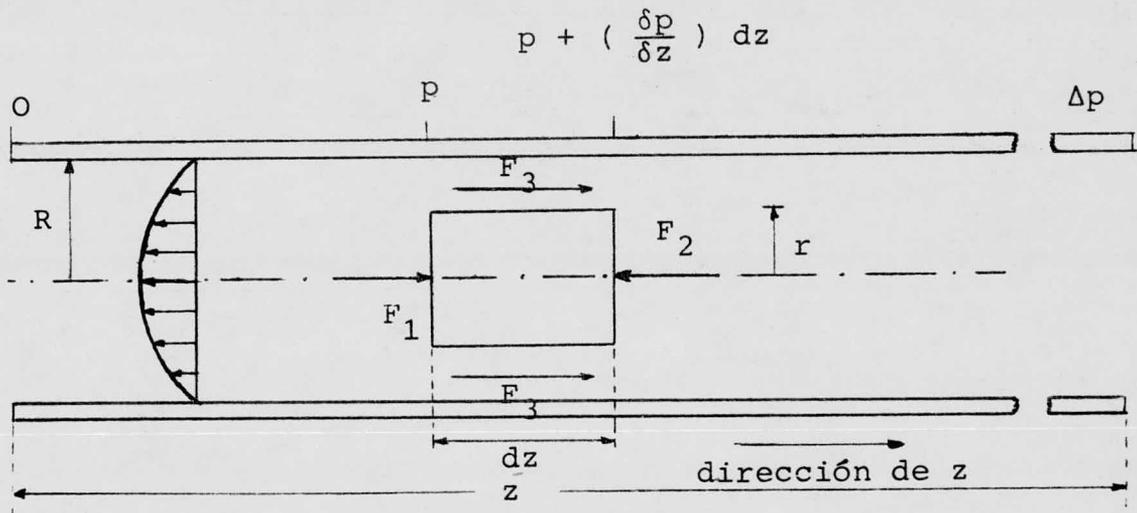


FIGURA 9

Consideramos primero el balance de fuerzas en un elemento cilíndrico de fluido de longitud  $dZ$  y radio  $r$ . El flujo es estacionario y por tanto la suma de fuerzas actuando en el elemento es cero:

$$\Sigma F = 0 = F_1 + F_2 + F_3 \quad (25)$$

analizando la figura se encuentra que:

$$F_1 = (\text{una fuerza hidrostática}) = P \pi r^2 \quad (26)$$

$$F_2 = (\text{una fuerza hidrostática}) = - \left\{ P + \left( \frac{\delta P}{\delta Z} \right) dZ \right\} \pi r^2 \quad (27)$$

donde  $\frac{\delta P}{\delta Z}$  muestra la variación de la presión con el cambio de posición en la dirección  $Z$ . Y,

$$F_3 \left( \begin{array}{l} \text{Fuerza de arrastre en la} \\ \text{superficie del elemento} \end{array} \right) = (\text{Area de la sup.}) \times \left( \frac{\text{Fuerza de arrastre}}{\text{unidad de superficie}} \right)$$

$$= \text{Area de la superficie} \times \text{Esfuerzo cortante}$$

$$= 2 \pi r dZ \sigma \quad (28)$$

sustituyendo las ecuaciones (26), (27) y (28) en la ecuación (25), se obtiene:

$$P \pi r^2 - \left\{ P + \left( \frac{\delta P}{\delta Z} \right) dZ \right\} \pi r^2 + 2 \pi r dZ \sigma = 0 \quad (29)$$

reacomodando, lo anterior se simplifica a;

$$\sigma = \frac{r}{2} \left( \frac{\delta P}{\delta Z} \right) \quad (30)$$

$\left( \frac{\delta P}{\delta Z} \right)$  es independiente de  $Z$ , por tanto, si la caída de presión entre los extremos del tubo de longitud  $L$  es  $\Delta P$ , se puede escribir:

$$\sigma = \frac{r \Delta P}{2L} \quad (31)$$

Se encuentra que el esfuerzo de corte  $\sigma$  aumenta linealmente con  $r$  desde cero en el centro del tubo hasta un máximo en la pared,  $\sigma_w$ , en este caso, cuando  $r = R$ .

$$\sigma_w = \frac{R \Delta P}{2L} \quad (32)$$

Esta simple relación entre esfuerzo de corte en la pared y diferencia de presión entre los extremos de un tubo de longitud y radio conocidos es muy útil y se aplica a todos los fluidos independientes del tiempo, por ej. fluidos newtonianos, fluidos pseudoplásticos, etc.

Combinando las ecuaciones (31) y (32):

$$\sigma = \frac{r}{R} \sigma_w \quad (33)$$

Para derivar una expresión que nos de la velocidad de corte en la pared del tubo, considerese el perfil de velocidades que se muestra en la Figura 10.

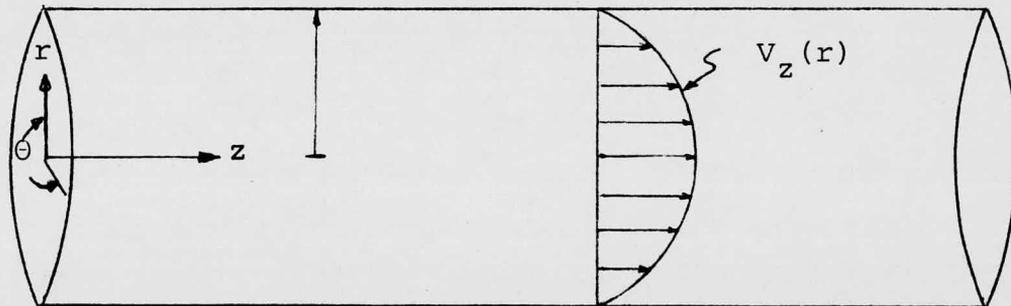


FIGURA 10

Por definición, la velocidad de corte es:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_z}{dr} \quad (34)$$

primeramente obtendremos una expresión para la velocidad de -  
 flujo volumétrico,  $Q = \frac{\text{Flujo}}{\text{unidad de tiempo}}$  (en la Figura (10)  
 ésto sería el volumen bajo la curva).

El flujo volumétrico estará dado en general por:

$$Q = \bar{v} \times A \quad (35)$$

donde:  $A = \pi R^2$

con la siguiente igualdad

$$\int v \times \text{Area} = \int v \times \text{Area} \quad (36)$$

despejamos  $\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{\int v \times \text{Area}}{\int \text{Area}} \quad (37)$$

$$\text{Si } A = r \, d\theta \, dr \quad (38)$$

la ecuación (37) tendrá la siguiente forma:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^R v_z \, r \, d\theta \, dr}{\int_0^{2\pi} \int_0^R r \, d\theta \, dr} \quad (39)$$

integrando el área:

$$A = \int_0^{2\pi} \int_0^R r \, d\theta \, dr = 2\pi \int_0^R r \, dr = 2\pi \frac{r^2}{2} = \pi r^2 \quad (40)$$

sustituyendo el resultado anterior en la ecuación (39) tenemos:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^R v_z r d\theta dr}{\pi R^2} = \frac{2\pi \int_0^R v_z r dr}{\pi R^2} = \frac{2}{R^2} \int_0^R v_z r dr \quad (41)$$

ahora sustituimos (40) y (41) en la ecuación (35):

$$Q = \pi R^2 \times \frac{2}{R^2} \int_0^R v_z r dr = 2\pi \int_0^R v_z r dr \quad (42)$$

integrando por partes usando la siguiente regla de integración:

$$\int v du = uv - \int u dv$$

en este caso

$$v = v_z \quad y$$

$$du = r dr$$

por tanto,

$$dv = dv_z \quad y$$

$$u = \frac{r^2}{2}$$

y la ecuación (42) será;

$$Q = 2\pi \int_0^R v r dr = 2\pi \left\{ \left[ \frac{r^2}{2} v_z \right]_0^R - \int_0^R \left( \frac{r^2}{2} \right) dv_z \right\} \quad (43)$$

cuando  $r = R$ ,  $v_z = 0$  (suposición (a)), por lo tanto el primer término de la ecuación (43) es cero y nos queda:

$$Q = -\pi \int_0^R r^2 dv_z \quad (44)$$

lo cual también puede ser:

$$Q = -\pi \int_0^R r^2 \left( \frac{\delta v_z}{\delta r} \right) dr \quad (45)$$

Resulta conveniente expresar lo anterior en términos de  $\sigma$ . -  
De la ecuación (33) podemos obtener:

$$r = \frac{R}{\sigma_w} \sigma \quad (46)$$

$$y, dr = \frac{R}{\sigma_w} d\sigma \quad (47)$$

sustituimos (34) y (47) en (45) y obtenemos:

$$Q = -\frac{\pi R^3}{\sigma_w^3} \int_0^{\sigma_w} \dot{\gamma} \sigma^2 d\sigma \quad (48)$$

reacomodando términos:

$$\frac{\sigma_w^3 Q}{\pi R^3} = - \int_0^{\sigma_w} \dot{\gamma} \sigma^2 d\sigma \quad (49)$$

Diferenciando ambos lados de la ecuación (49) con respecto a  $\sigma_w$ .

$$\frac{1}{\pi R^3} \left\{ \sigma_w^3 \frac{dQ}{d\sigma_w} + 3\sigma_w^2 Q \right\} = - \dot{\gamma}_w \sigma_w^2 \quad (50)$$

Como  $\sigma_w = R\Delta P/2L$ , (ecuación (32)), sustituyendo y reacomodando términos, obtenemos:

$$-\dot{\gamma}_w = \frac{1}{\pi R^3} \left\{ 3Q + \Delta P \frac{dQ}{d\Delta P} \right\} \quad (51)$$

Esta expresión se conoce como la ecuación de Rabinowitsch, la cual hace posible el cálculo de la velocidad de corte en la pared ( $\dot{\gamma}_w$ ) a partir de tres cantidades medibles, R, Q y  $\Delta P$ .

Ahora podemos ya determinar el esfuerzo y la velocidad de corte en el mismo punto ó sea, en la pared del tubo. Como la curva  $\sigma$  V/S  $\dot{\gamma}$  es una función del material y no del equipo, una gráfica de  $\sigma_w$  V/S  $\dot{\gamma}_w$  es lo mismo que una gráfica de  $\sigma$  V/S  $\dot{\gamma}$ . Tales gráficas se conocen como curvas de flujo.

Para fines prácticos la ecuación de Rabinowitsch puede simplificarse haciendo los siguientes rearrreglos matemáticos que justifican el uso de ecuaciones más simples.

Primeramente se hace un rearrreglo de la ecuación (50) para obtener:

$$-\dot{\gamma}_w = \frac{3}{4} \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) + \frac{\sigma_w}{4} \frac{d \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)}{d \sigma_w} \quad (52)$$

La cual es una forma alternativa de la ecuación de -- Rabinowitsh. Para un fluido independiente del tiempo  $\sigma_w = f(\dot{\gamma}_w)$  solamente (suposición b).

Por lo tanto:

$$\sigma_w = f\left\{ \frac{3}{4} \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) + \frac{\sigma_w}{4} \frac{d \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)}{d \sigma_w} \right\} \quad (53)$$

inspeccionando esta expresión se encuentra que:

$$\sigma = f \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \quad \text{solamente} \quad (54)$$

Esto significa que si  $\sigma_w$  se gráfica contra  $4Q/\pi R^3$  resultará una curva de flujo única. La expresión  $4Q/\pi R^3$  es denominada "velocidad de corte aparente en la pared" y se representa por  $\dot{\gamma}_{w,a}$ .

Para muchos propósitos las gráficas de  $\sigma_w$  V/S  $\dot{\gamma}_{w,a}$  son tan útiles como las curvas de flujo verdaderas, es decir --  $\sigma_w$  V/S  $\dot{\gamma}_w$ .

Puede notarse que el último término de la ecuación (51) es de la forma  $y \left( \frac{dx}{dy} \right)$ . Y si recordamos que:

$$\frac{d(\log y)}{dy} = \frac{1}{y}$$

entonces  $y \frac{dx}{dy}$  se convierte en:

$$x \frac{d \log X}{d \log Y}$$

usando esta identidad y reacomodando la ecuación (52) resulta:

$$-\dot{\gamma}_w = \frac{3}{4} \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) + \frac{1}{4} \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \left\{ \frac{d \log \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)}{d \log \sigma_w} \right\} \quad (55)$$

la cual es otra forma de la ecuación de Rabinowitsch, si hacemos:

$$\frac{d \log (4Q/\pi R^3)}{d \log \sigma_w} = \frac{1}{n'}$$

la ecuación (55) se transforma en:

$$-\dot{\gamma}_w = \left( \frac{3n' + 1}{4n'} \right) \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (56)$$

Esta expresión es conocida como la forma de Metzner de la ecuación de Rabinowitsch.<sup>20,21,22</sup>

De la definición de  $n'$ :

$$n' = \frac{d \log R\Delta P / 2L)}{d \log (4Q/\pi R^3)}$$

vemos que  $n'$  se puede obtener experimentalmente al calcular la pendiente de una gráfica de:

$$\log \frac{R\Delta P}{2L} - \text{vs-} \log \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Además de la definición de  $n'$  obtenemos:

$$\log \left( \frac{R\Delta P}{2L} \right) = n' \log \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) + \log K' \quad (57)$$

y

$$\sigma_w = \frac{R\Delta P}{2L} = K' \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)^{n'} \quad (58)$$

$K'$  se conoce como índice de consistencia y  $n'$  como índice de comportamiento de flujo (y es influenciado por la velocidad de corte).

Se puede demostrar que las ecuaciones para los flúidos que siguen la ley de la potencia son un caso simple de las ecuaciones derivadas arriba para flúidos independientes del tiempo.

Para un fluído que sigue la ley de la potencia tenemos:

$$\sigma_w = K (\dot{\gamma}_w)^n \quad (59)$$

utilizando la ecuación (55) para sustituir por  $\dot{\gamma}_w$ .

$$\sigma_w = K \left( \frac{3n' + 1}{4 n'} \right)^n \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)^n \quad (60)$$

comparando esta ecuación con la (58), ésto es:

$$\sigma_w = K' \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)^{n'}$$

se ve que para un fluido que sigue la ley de la potencia:

$$n' = n$$

Y

$$K' = K \left( \frac{3n' + 1}{4n'} \right)^n \quad (61)$$

En el caso de un fluido newtoniano  $n = 1$  y,  $K = \mu$

$$\frac{R\Delta P}{2L} = \mu \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (62)$$

Reacomodando:

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\mu L} \quad (63)$$

Esta es la ecuación de Poiseuille.

Se puede observar que para fluidos newtonianos ( $\sigma_w = \mu \dot{\gamma}_w$ ), la expresión  $4Q/\pi R^3$  es de hecho la velocidad de corte verdadera en la pared.

$$\dot{\gamma}_n = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Corrección por efectos de entrada de un fluido a un capilar.

La ecuación para conocer el esfuerzo de corte en la pa-

red de un tubo  $\sigma_w = \frac{\Delta PR}{2L}$  (ecuación 32). Se derivó considerando un gradiente de presión constante, es decir  $\frac{\Delta P}{L} = \text{constante}$ .

La práctica común en las técnicas de reometría capilar es medir la presión a la entrada del capilar y considerar la presión de salida igual a la atmosférica.

Si designamos la longitud del capilar por  $L$ , la caída de presión será  $\frac{P \text{ entrada} - P \text{ salida}}{L}$ .

En la región de entrada al capilar hay un cambio en la velocidad de flujo de las partículas de fluido que son aceleradas hasta alcanzar una nueva velocidad la cual conservan hasta la salida del capilar. La energía consumida en este proceso hace que la presión caiga más rápidamente en esta región que en la región de flujo permanente. Como se muestra en la siguiente Figura. (Fig. 15).

El gradiente de presión disminuye en la longitud  $L_e$  de la región de entrada y alcanza un valor constante en la región de flujo permanente de longitud  $L_s$ .

En la región de flujo permanente, la velocidad de corte en la pared del tubo  $\dot{\gamma}_w$ , puede calcularse con la ecuación de Rabinowitsch, conociendo el esfuerzo de corte en la pared,  $\sigma_w$ .

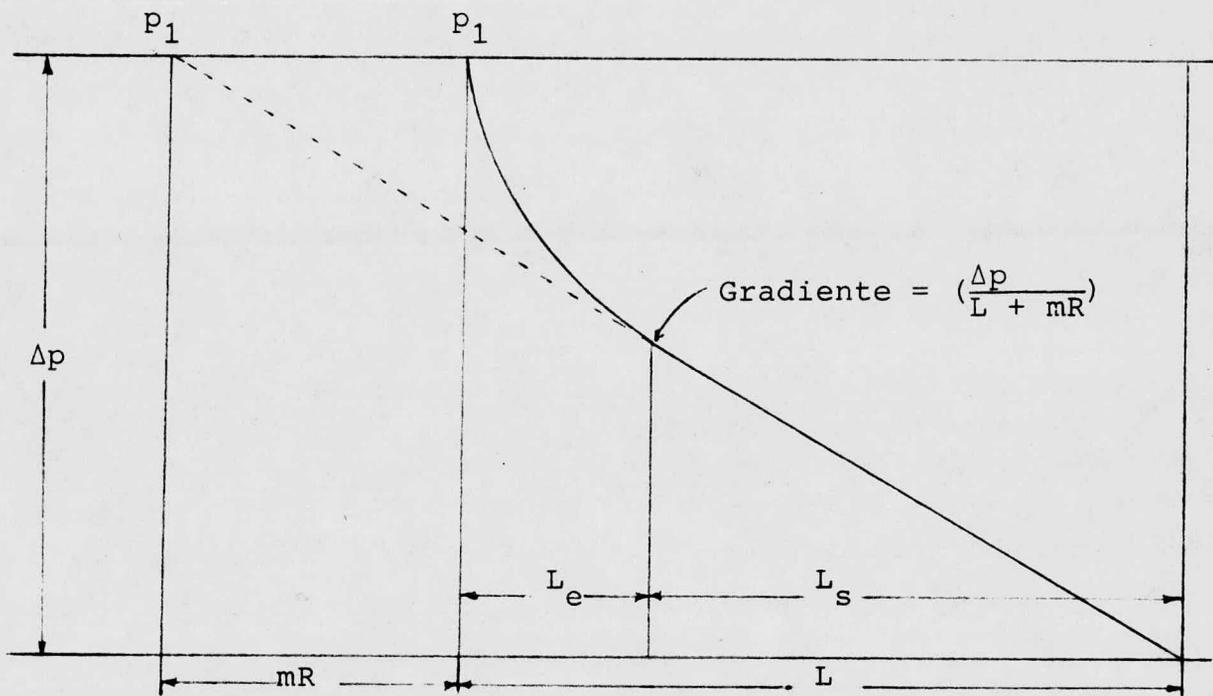


FIGURA 11

El siguiente procedimiento propuesto por Bagley permite hacer las correcciones de entrada para conocer el verdadero esfuerzo de corte en la pared ( $\sigma_c$  = esfuerzo de corte corregido), utilizando medidas de flujo y caída de presión.<sup>35</sup>

Para tener en cuenta los efectos de entrada, se supone una longitud efectiva de capilar ( $L + mR$ ) más grande que la

longitud real. El esfuerzo de corte corregido (verdadero) -- será:

$$\sigma_c = \frac{R}{2} \frac{\Delta P}{(L+mR)} = \frac{\Delta P}{2\{(L/R)+m\}} \quad (65)$$

Sí el comportamiento del fluido puede ser representado por la ecuación (65), entonces, a velocidades de corte equivalentes, la presión requerida para producir estas velocidades -- deberá ser una función lineal de L/R.

Para obtener el valor de  $\underline{m}$  (factor de corrección) se -- construye una gráfica de presión contra velocidad de corte -- newtoniana P -vs-  $\gamma_n$  ( $\dot{\gamma}_n = 4Q/\pi R^3$ ), a una misma temperatura -- utilizando capilares con diferente relación de longitud/radio (L/R), y preferentemente con el mismo radio.

En esta gráfica se toma una determinada velocidad de -- corte y se determina la presión para cada L/R, y lo mismo se hace para otros valores de  $\dot{\gamma}_n$ . Con estos datos se forma una gráfica de P -vs- L/R y por extrapolación hasta P = 0, se determina el valor de  $\underline{m}$ . Con los datos de  $\dot{\gamma}_n$  y  $\underline{m}$  se construye la gráfica de correcciones, los cuales se pueden aplicar a los datos correspondientes para obtener los valores de  $\sigma_c$ .

Bagley propone que los valores de  $\sigma_c$  -vs-  $\dot{\gamma}_n$  deberán coincidir sobre una sola curva. 35

## PROCESABILIDAD.

El procesado de hules comprende una serie de operaciones cuya finalidad es transformarlo en artículos de utilidad práctica. En general, partiendo de la materia prima, la cual generalmente es un material duro y algunas veces elástico, se emplean grandes cantidades de energía para convertirlo en un material suave y manejable, incorporando mientras tanto una variedad de aditivos. En una secuencia tal, el hule pasa por operaciones de degradación mecánica, donde se abate el peso molecular (disminuye su viscosidad), molienda, mezclado y formulación. Una vez en este estado, puede darse al formulado el contorno finalmente deseado aplicando una fuerza.<sup>5</sup>

Esto último puede lograrse prensando el material entre rodillos (Calandreado), forzándolo a través de un orificio -- que tenga el contorno deseado (extrusión ó tubulación), ó introduciéndolo bajo presión a un molde ó cavidad de las dimensiones requeridas (moldeo). A este procedimiento se le llama "procesado" y la medida de el comportamiento de la formulación en esta fase se llama "procesabilidad".<sup>5,7,27,30-32</sup>

Esta fase de la transformación de los hules involucra básicamente fenómenos de flujo que se desarrollan en un intervalo muy amplio de esfuerzos y velocidades de corte.

## Influencia de el Negro de Humo en las Propiedades de Flujo de los Hules.

La mayoría de las formulaciones de hule están basadas en un elastómero, un sistema de curado y un relleno reforzante.

Como relleno reforzante, el negro de humo contribuye tanto a las propiedades físicas y a la vida de servicio, que es casi un ingrediente universal en la formulación del hule.

La naturaleza de la interacción de los rellenos con los polímeros que da como resultado el fenómeno llamado reforzamiento, es objeto de considerables controversias. Existe amplia evidencia de interacciones tanto físicas como químicas capaces de dar lugar al reforzamiento.

Las características principales del negro de humo que dan lugar al reforzamiento ó sea una mayor fuerza de tensión, mayor resistencia al desgarre, resistencia a la abrasión y módulos más altos, son; el tamaño de partícula, la actividad de la superficie y la estructura, los cuales son referidos como factores de capacidad, intensidad y geometría, respectivamente.

36,41

El tamaño de partícula determina la extensión de la interface entre polímero y relleno. Para dar lugar al refor

zamiento ~~se~~ necesita de un cierto mínimo que es del orden de  $15 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  de formulado.

La naturaleza de la superficie ó, en otras palabras, - su actividad específica, determina la intensidad de la interacción. Las energías de adsorción varían considerablemente en diferentes lugares de la superficie. Solamente en negros de humo grafitizado, se ha logrado reducir estas energías al mismo nivel, debido a que la superficie de éstos es casi homogénea. La actividad específica de la superficie también determina la actividad química.

Los factores geométricos están representados por la estructura la cual se refiere a la tendencia de las partículas a aglomerarse y a su estado de aglomeración.

Debido a la complejidad del comportamiento en flujo - de los hules rellenos, no existe hasta el momento un tratamiento teórico satisfactorio de éste, lo cual no es de extrañar cuando se considera la sensibilidad del flujo de los polímeros a variables tales como la distribución de pesos moleculares y ramificaciones de cadena larga.

Cuando el negro de humo es mezclado con el hule, una parte del polímero es adsorbido dando lugar a que se forme hule unido, Aún cuando no ocurran rompimientos de cadena ó entrecruzamientos durante el mezclado, la formación de hule

unido lleva a un cambio en la distribución del peso molecu-- lar de la fase continúa de hule libre. El hule adsorbido - interacciona con las moléculas de hule libre a través de sus enredamientos. La extensión de la adsorción y el enredami-- ento entre las moléculas de hule libre y hule unido al relle no determina el efecto de las partículas de relleno en el - flujo.

Otro efecto importante es la distribución de las - - partículas de relleno en la matriz del polímero.

Este efecto toma en cuenta tanto la estructura del -- relleno como la dispersión.

A pesar de la complejidad del comportamiento reoló-- gico de los hules rellenos, se pueden hacer las siguientes generalizaciones.<sup>7,10,36-41</sup>

- a) La viscosidad de la mezcla aumenta al disminuir el -- tamaño de partícula del negro de humo.
- b) La viscosidad aumenta al incrementar la estructura del negro de humo.
- c) La viscosidad frecuentemente, aunque no siempre, au- menta al incrementar el hule unido. Esto dependerá

del grado de alteración de la matriz (hule libre) - provocada por la incorporación del relleno.

La dependencia en el tamaño de la partícula es consecuencia del área interfacial más grande y la mayor proximidad de las partículas en la mezcla. Una mayor cantidad de polímero adsorbido y un mayor enredamiento producen viscosidades más altas.

Otra influencia de los rellenos es reducir la memoria elástica, incluyendo el hinchamiento del polímero en la extrusión.

La variación de la viscosidad provocada por la incorporación de rellenos puede ser determinante en la procesabilidad de una formulación. Un aumento de ésta involucra lógicamente un mayor esfuerzo para hacerlo fluir y, consecuentemente un gasto mayor de energía en la operación.

#### Curvas de Flujo como Criterio de Procesabilidad.

La práctica común de predecir la procesabilidad de los elastómeros y sus formulaciones, está basada en la medición de viscosidades en un solo punto, utilizando aparatos como el viscosímetro Mooney y el Plastómetro Williams. <sup>26,30,36</sup>

Los resultados de estas pruebas son arbitrarios y -- con cuantitativos solo por el hecho de estar representados

por un número que sirve para hacer comparaciones entre materiales.

Sin embargo, a menudo sucede que dos muestras que no exhiben diferencias por alguno de estos métodos de prueba, tienen un comportamiento muy diferente durante el procesado.<sup>3</sup>

La razón principal de que estos métodos de prueba fallen para distinguir diferencias de procesabilidad, es que no simulan las condiciones del proceso en cuestión.<sup>3,11</sup>

Cada método de fabricación se efectúa en un intervalo característico de velocidad de corte. Por lo tanto, si los resultados de pruebas reológicas han de tener algún significado, se necesita de medidas en un amplio intervalo de velocidad de corte.<sup>3</sup>

El comportamiento de un polímero durante procesos en los que se hace fluir puede ser representado gráficamente por un curva de flujo que se construye a partir de valores de esfuerzo de corte y velocidad de corte,  $\sigma$  V/S  $\dot{\gamma}$ , los cuales a su vez pueden determinarse usando alguno de los viscosímetros ya mencionados.

Analizando estas curvas puede obtenerse una información muy valiosa acerca del material que se analiza, como -

son; la fuerza necesaria (presión) para hacer que el material fluya a una velocidad determinada, la influencia de la temperatura sobre las propiedades de flujo del material, el efecto que ejercen variables tales como cantidad y tipo de relleno, así como de los plastificantes.

En algunos casos es posible utilizar dos ó más materiales que pueden llenar un requisito común y aquí resulta muy importante tener alguna forma de seleccionar aquel material que, bajo las condiciones típicas de procesado sea más fácilmente manejable.

Cada uno de los procesos involucra diferentes niveles de velocidad de corte y puede esperarse que afecten de una manera diferente a cada tipo de hule.

La siguiente Figura muestra la influencia de la velocidad de corte sobre el esfuerzo de corte, ó sea, la resistencia a fluir para dos formulaciones. (Fig. 12).

Estos dos compuestos tienen las mismas características de flujo y se comportan de una manera similar en la región de procesado de bajas velocidades de corte como es el moldeo por compresión, pero exhiben un comportamiento en flujo marcadamente diferentes en las altas velocidades de corte que se encuentran en la extrusión.

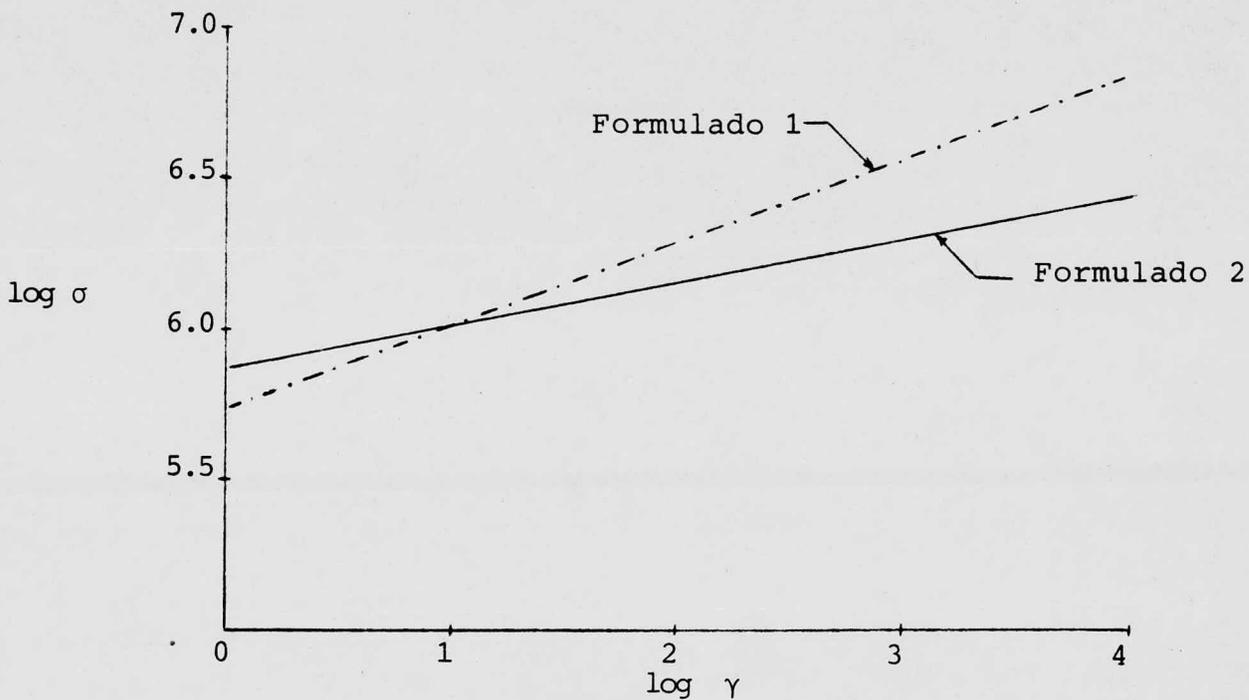


FIGURA 12

Otra forma de representar el comportamiento de los polímeros durante proceso de flujo es por la variación de la viscosidad aparente con la velocidad de corte mediante gráficas de  $\eta_a$  v/s  $\dot{\gamma}_n$ .

## V PARTE EXPERIMENTAL

---

### a) Equipo y Materiales Utilizados.

El aparato que se utilizó en este trabajo para obtener los datos experimentales, es un extrusor de tornillo para pruebas de laboratorio, que es uno de los cabezales que pueden ser acoplados a un Plastógrafo Brabender, la relación de longitud a diámetro del extrusor es de -- 10:1 y la razón de compresión 1:1. El aparato es calentado por medio de resistencias eléctricas y cuenta con medidores de temperatura (Termopares) en la cámara y en la zona anterior a la entrada del capilar, la temperatura es controlada automáticamente en estas dos zonas con una variación de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Para medir la presión se utilizó un manómetro colocado en la zona anterior de la entrada del dado capilar. La velocidad de rotación del tornillo puede variar desde 3 hasta 120 r.p.m.

Se utilizaron cinco dados capilares de entrada plana ( $180^{\circ}$ ) con las siguientes relaciones de longitud/radio, (L/R).

L/R

17.5

24

32

46

63

Los materiales utilizados fueron hule de Hevea ---  
RSS # 1 (RIBBED SMOKED SHEET) con una densidad de 0.92 -  
gr/cm<sup>3</sup> viscosidad Mooney ML 1 + 4 (100°C) de 110. Hule -  
de Guayule con 3.5% en contenido de resinas, densidad --  
0.89 gr/cm<sup>3</sup> y viscosidad Mooney Ml 1 + 4 (100°C), de 98.

Como carga ó relleno para el hule se utilizó negro  
de humo tipo F E F (FAST EXTRUSION FURNACE) que tiene un  
tamaño de partícula de 310-580 Å.

b) Procedimiento Experimental.

Preparación de la muestra.- Para los experimentos  
realizados en los hules sin cargas, se pesaron porciones  
de hule de 120 g. cada una y se masticaron en un molino -  
de rodillos a 70°C + 5°C durante 10 minutos, con una aber-  
tura entre rodillos de 1.5 mm.

Para poder alimentar al extrusor se dió al hule ya  
masticado, la forma de un tira cilíndrica haciéndolo pa--  
sar una vez por el extrusor a través de un dado de 1/4" -  
de diámetro y 1" de longitud. La tira enrollada a manera  
de bobina se almacenó durante una semana antes de hacer -  
las corridas experimentales.

Para los experimentos con hules rellenos con negro  
de humo el hule se masticó el tiempo necesario para formar

una banda en uno de los rodillos del molino (2.5 min. - - aproximadamente) iniciándose entonces la adición del negro de humo. El tiempo total en el molino para cada lote (120 g. de hule + negro de humo) fué de 20 minutos.

Para cada hule se prepararon muestras con 30,40 y 50 PHR (partes por cada cien de hule). Para alimentar -- al extrusor se preparó la tira de hule de la manera ya - mencionada, dejando transcurrir una semana antes de las - corridas experimentales.

Técnica de experimentación y obtención de datos.- Colocando uno de los cinco dados en el lugar correspondiente, se dejaba calentar el aparato hasta alcanzar la temperatura de trabajo. La alimentación se iniciaba en el extrusor trabajando a : 10 RPM. Una vez que el hule comenzaba a fluir a través del dado, se dejaban transcurrir -- tres minutos a esas mismas condiciones de trabajo, para - luego regular la velocidad del aparato a la mínima velocidad de experimentación. En estas condiciones se esperaba hasta obtener una lectura constante de la presión en - el manómetro, procediéndose a la toma de muestras cada 10 segundos, anotándose la lectura de presión.

De esta manera se obtenían una serie de datos de - presión, para cada uno de los cuales se determinaba el --

gasto correspondiente pesando las muestras obtenidas en una balanza analítica. En los hules sin carga se trabajó a las temperaturas de: 110°C, 120°C, 130°C, 140°C y 150°C. Las corridas para los hules con negro de humo se hicieron todas a la temperatura de 110°C.

En otra serie de experimentos se intentó determinar al inicio de la fractura del fundido y el efecto que ejerce sobre ésta la variación de la relación L/R del dado. Se tomaron fotografías de las muestras extruídas con el fin de hacer comparaciones y detectar alguna variación debida a la temperatura en el caso de los hules sin cargas de negro de humo, y del efecto de las cargas en los hules rellenos.

Utilizando un dado tipo Garvey, Se hizo una evaluación visual de la extrudabilidad de los materiales utilizados.<sup>43</sup>

La secuencia de cálculos matemáticos para la obtención de los datos necesarios para contruir las curvas de flujo  $\sigma$  v/s  $\dot{\gamma}_n$  y las curvas de viscosidad como función de la velocidad de corte  $\eta_a$  v/s  $\dot{\gamma}_n$ , se ilustra en la sección de Resultados y Discusión.

Todo el tratamiento numérico de datos se llevó a cabo haciendo uso de un programa de computadora. El diagrama de flujo de dicho programa se presenta en el Apendice I.

## VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Como primera parte de esta sección se presenta la secuencia en la obtención de datos para construir las curvas de flujo para cada uno de los materiales bajo las diferentes condiciones de trabajo. Posteriormente se discutirán los resultados obtenidos.

La Tabla I muestra los valores de presión ( $p = \text{psi}$ ) y los gastos correspondientes ( $Q = \text{cm}^3/\text{seg}$ ) para hule de Guayule con 3.5% de resinas (GR-3.5) a  $120^\circ\text{C}$  para cada uno de los datos que se utilizaron. A continuación se muestran los valores de la velocidad de corte tal como se obtienen utilizando la ecuación para flúidos newtonianos  $\dot{\gamma}_n$  (ecuación 64), así como los valores del esfuerzo de corte sin corregir por efectos de entrada al capilar  $\sigma_w$  (ecuación 32). En esta misma Tabla se presentan los logaritmos de la presión, de la velocidad de corte y del esfuerzo de corte.

Con los logaritmos de  $p$  y  $\dot{\gamma}_n$  se construye la Figura R - 1, en la cual podemos observar que para cada dato se genera una recta y la presión necesaria para producir un mismo flujo es mayor conforme aumenta la relación  $L/R$ .

Siguiendo el método para corregir el esfuerzo de corte por efectos de entrada, se fija una velocidad de corte y

se lee la presión para cada L/R, haciendo lo mismo para - otras velocidades de corte. La Tabla II muestra los resul- tados obtenidos. Con estos valores se construye una gráfi- ca de  $p$  v/s L/R. Esto se muestra en la Figura R-2, en la cual extrapolando hasta  $p = 0$ , se puede obtener el valor de  $\underline{m}$  (factor de corrección). La Tabla III muestra los valo- res de  $\underline{m}$  para cada velocidad de corte seleccionada.

La Figura R-3 representa la curva de correcciones -  $m$  v/s  $\log \dot{\gamma}_n$ . Introduciendo el valor de  $m$  correspondiente en la ecuación 65 se obtiene el esfuerzo de corte corregi- do  $\sigma_c$ . Estos valores se muestran en la parte superior de la Tabla IV.

En la Figura R - 4 se muestra el resultado de gráfi- cas  $\log \sigma_c$  v/s  $\log \dot{\gamma}_n$  en la que puede apreciarse la tenden- cia de los puntos a quedar sobre una misma línea, lo cual - coincide con lo propuesto por Bagley.

Para obtener la velocidad de corte verdadero en la pared del capilar ( $\dot{\gamma}_c$ ) se utiliza la forma de Metzner de la ecuación de Rabinowitsch (ecuación 56). Aquí  $n'$  (índice - de consistencia de flujo) se obtiene de la Figura R - 4 - como la pendiente  $\frac{d \log \sigma_c}{d \log \dot{\gamma}_n}$ . Los valores de  $\dot{\gamma}_c$  resultan- tes se muestran en la parte inferior de la Tabla IV .

El resultado de graficas  $\log \sigma_c$  v/s  $\log \dot{\gamma}_c$  se mues- tran en la Figura R - 5.

La corrección para la velocidad de corte que resulta de aplicar la ecuación de Rabinowitsch no altera el control general de la curva de flujo y para fines prácticos la gráfica de  $\log \sigma_c$  v/s  $\log \dot{\gamma}_n$  (Fig. 4) resulta tan útil como una curva de flujo verdadera (Fig. 5).

El efecto de esta corrección se puede notar comparando los valores de  $\dot{\gamma}_n$  en la Tabla I con los valores de  $\dot{\gamma}_c$  en la Tabla IV. En general, la velocidad de corte verdadera - resultará siempre mayor que la velocidad de corte calculada con la ecuación para fluidos newtonianos. Como  $n'$  es menor que la unidad podemos decir que el comportamiento del GR a 120°C es pseudoplástico.

La viscosidad aparente se calculó utilizando la ecuación 12 en la cual  $\eta_a$  es igual al esfuerzo de corte  $\sigma_c$  entre la velocidad de corte  $\dot{\gamma}_n$ , en el mismo punto.

Los datos de presión y gasto de los que se obtuvie--ron los valores de  $\sigma_c$  y  $\dot{\gamma}_n$  se muestran en las Tablas V - XVII, para cada una de las corridas experimentales.

Analizando estas tablas se puede observar que para - presiones equivalentes el gasto tiende a aumentar al ir au-mentando la temperatura en lo que respecta a hules solos. Esto se hace más evidente en las curvas de flujo.

En la Figura R - 6 se muestran las curvas de flujo - para hule de Hevea (NR) a 120°C, 130°C, 140°C y 150°C. Conforme aumenta la temperatura el valor de n', (índice de comportamiento de flujo en la ley de la potencia) tiende a disminuir ésto es, el comportamiento es pseudolástico a mayor temperatura.



Los resultados para GR a 110°C, 120°C, 130°C y 140°C se representan en la Figura R-7. La misma tendencia se puede notar en lo que respecta a n', con la diferencia de que la variación es menos notable de 120°C a 140°C.

En la Figura R-8 se compara el comportamiento de los dos hules a las temperaturas comunes de 120°C, 130°C y - 140°C. (Con NR a 110°C y GR a 150°C, no se obtuvo una correlación aceptable de los datos motivo por el cual se excluyen los resultados).

A 120°C y 130°C, la diferencia entre los dos hules es notable; el GR requiere de menor esfuerzo para fluir que el NR, bajo estas condiciones. A 140°C la diferencia es menor Y por la tendencia de las curvas se puede decir que en procesos de moldeo por inyección los dos hules se comportarán de la misma manera, sin embargo, como se verá más adelante, los ingredientes de formulación introducen efectos - que no son predecibles a estas alturas y lo que en estos - hules sin carga puede tomarse como indicación de una proce-

sabilidad similar, en los hules formulados lo más probable es que resulte en diferencias que pueden ser significativas en la economía del proceso. Además en el moldeo por inyección el hule formulado lleva incorporado los agentes de curado y a esta temperatura los efectos de la vulcanización sobre la viscosidad del material se habrán hecho presentes de manera bastante notoria. Para concluir algo en un proceso de este tipo sería necesario hacer las pruebas con formulaciones equivalentes para los dos hules y determinar de esa manera las limitaciones de efectuar un proceso así, bajo estas condiciones de trabajo.

En las Figuras R - 9 y R -10 (curvas de viscosidad - para NR y GR sin rellenos, respectivamente) se puede apreciar que para una misma velocidad de corte la viscosidad - disminuye a medida que aumenta la temperatura. El resultado de comparar ambos hules se muestra en la Figura R - 11, en la que se puede apreciar la misma diferencia que en las curvas de  $\log \sigma_c$  v/s  $\log \dot{\gamma}_n$ .

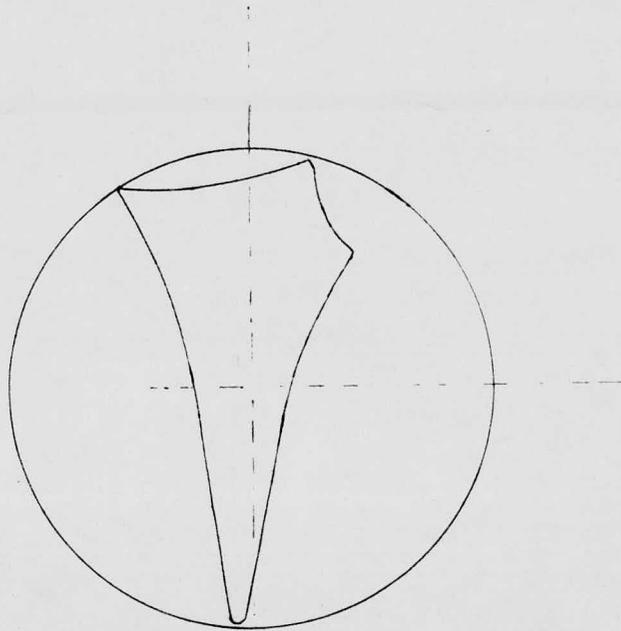
Las curvas de flujo para NR y GR con cargas de negro de humo se muestran en la Figura R - 12 y R - 13 respectivamente. El esfuerzo necesario para producir un mismo flujo aumenta al aumentar la concentración de negro de humo notándose además una disminución de las pendientes ( $n'$ ) de las curvas. La velocidad de extrusión depende los cambios en -

viscosidad resultantes de variaciones en la velocidad de corte y por lo tanto la pendiente de la curva de flujo resulta importante para predecir la procesabilidad, ya que entre menor sea la pendiente ( $n'$ ), más rápida será la disminución de viscosidad ( $\sigma_c/\dot{\gamma}_n$ ) a medida que se aumenta la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}_n$ ). En este caso, como puede observarse en la Figura R - 14, cada una de las curvas del GR se encuentra muy por debajo de las del NR correspondiente, ó sea que, en procesos de extrusión con cargas de negro de humo, el GR requerirá de mucho menor esfuerzo para fluir que el NR, y esta diferencia se hará más notable a medida que aumenta la velocidad de corte como lo indica la pendiente  $n'$ .

En las Figuras R - 15 y R - 16 (curvas de viscosidad para NR y GR con rellenos respectivamente) se puede apreciar que la viscosidad aumenta a medida que aumenta la concentración de negro de humo.

En la Figura R - 17 vemos que las curvas del GR están por debajo de las del NR, lo que quiere decir que en este intervalo de velocidades de corte el NR presenta una mayor viscosidad. También se puede notar que la viscosidad del GR disminuye más rápidamente que la del NR a medida que aumenta la velocidad de flujo.

Para hacer comparaciones visuales de la extrudabilidad de los dos hules, se tomaron fotografías de los extruídos en un dado capilar de  $L/R = 32$  y en un dado Garvey -- (Figura 13).



Dado Garvey (ASTM D 2230)

FIGURA 13

De los hules sin carga solamente se presentan las -- muestras tomadas a  $110^{\circ}\text{C}$  en el capilar. Tanto el NR como -- el GR (fotografías 1 y 2 respectivamente) muestran irregula-- ridades en su contorno, fenómeno que se conoce como fractu-- ra del fundido (melt fracture) ó turbulencia elástica y que fué observado a todas las temperaturas de experimentación y en todo el intervalo de velocidades de corte.

La fotografía 3 corresponde a GR sin carga extruído en un dado Garvey. Toda la superficie del extruído muestra asperezas que se observaron tanto en el NR como en el GR. La variación de las condiciones de trabajo no altera de -- una forma notable el resultado que se muestra en esta foto, por lo cual no se presentan más ilustraciones de los hules sin rellenos.

La contribución del negro de humo a la mejor apa-- piencia de los extruídos se muestra en las fotografías 4-15.

Las fotografías 4 y 5 (NR y GR con 30 PHR FEF respec-- tivamente) muestran los extruidos en el dado capilar. La - fractura del fundido en el NR se hace notar a velocidades de rotación del tornillo de 10 r.p.m., correspondiente a una velocidad de corte de  $280 \text{ seg}^{-1}$ , mientras que en el GR el - inicio de la inestabilidad se nota a 40 r.p.m. ( $\dot{\gamma}_n = 1140 \text{ seg}^{-1}$ ).

Conforme se aumenta la concentración de cargas la - apariencia de los exturídos se mejora y la inestabilidad - comienza a notarse a velocidades de corte cada vez más al-- tas, como se puede notar en las fotografías 6 para NR y 7 para GR con 40 PHR FEF. El inicio de la fractura del fun-- dido para NR se detecta a 20 R.P.M. ( $\dot{\gamma}_n = 514 \text{ seg}^{-1}$ ) en - tanto que el GR no muestra inestabilidad alguna.

En los hules con 50 PHR FEF (fotografía 8 para NR y 9 para GR) se puede notar todavía una ligera ondulación en los extruídos de NR a 50 r.p.m. (  $\dot{\gamma}_n = 968 \text{ seg}^{-1}$  ) no así - en los correspondientes a GR.

En los resultados obtenidos con el dado Garvey (fotografías 10-15) se puede notar la misma tendencia a mejorar la apariencia del extruído al aumentar la concentración de negro de humo, observándose que el GR es en todos los casos el que exhibe una mejor extrudabilidad que el NR y, según el método de calificación B en ASTM, el cual utiliza un dígito para la apariencia del borde de 30° (del 1 al 10) y una letra para la apariencia de la superficie plana (de A a E) se podría dar las siguientes calificaciones a los extruídos en esta dado.

HULE	PHR. FEF	R P M			
		5	10	15	20
NR	30	4B	4B	3B	3C
GR	30	9B	7B	5B	4B
NR	40	4B	4B	3B	3B
GR	40	9A	8B	7B	6B
NR	50	6B	5B	5B	4B
GR	50	9A	9A	8A	7A

Tomando en cuenta que 10 es la calificación más alta para el borde de 30° y A la más alta para la superficie se -

puede ver que en todos los casos el GR resulta tener una me  
jor apariencia general.

## VII CONCLUSIONES

---

Tomando como base los resultados obtenidos experimentalmente, se llegó a las siguientes conclusiones.

El esfuerzo necesario para hacer fluír al NR es mayor que el necesario para GR (hules sin relleno) y esta diferencia en requerimientos de energía será de aproximadamente 12% a 120°C (Figura 8).

La viscosidad del hule de Hevea solo es más sensible a los cambios de temperatura y disminuye más rápidamente que la del GR al aumentar la velocidad de corte.

En los hules con carga de negro de humo el NR presenta una mayor pendiente en sus curvas de flujo y de acuerdo a la Figura R-14, a 110°C el GR con 50 PHR de negro de humo tipo FEF requerirá de un 13% menos de energía en procesos de moldeo por compresión y calandreo, mientras que con 40 y 30 PHR, FEF esta diferencia no es muy grande.

Al aumentar la velocidad de corte, en el intervalo de procesos de extrusión ( $100$  a  $1000 \text{ seg}^{-1}$ ), el GR requerirá cada vez de menor energía, siendo la diferencia de 30% aproximadamente en la zona de moldeo por inyección ( $\dot{\gamma}_n > 1000 \text{ seg}^{-1}$ ).

La viscosidad aparente del NR es más sensible a la -  
variación de la concentración de cargas que la viscosidad  
aparente del GR (Fig. R - 17) lo cual puede notarse en la  
mayor separación entre las curvas de viscosidad para NR.

Por otro lado, el GR es más sensible a los cambios  
de velocidad de corte y su viscosidad disminuye más rapida-  
mente que la del NR.

Tomando en cuenta la tendencia que se nota en las fo-  
tografías, el GR es susceptible de soportar mayores veloci-  
dades de corte en el procesado sin los efectos nocivos de la  
aparición de la fractura de fundido Y aunado ésto con lo an-  
terior puede decirse que en el intervalo de velocidades de  
corte estudiado, éste será más procesable que el NR.

Un extrusor de tornillo puede resultar más útil en -  
la determinación de curvas de flujo de valor práctico, que  
un reómetro capilar de tipo cilindro y pistón, ya que el -  
primero puede simular el proceso de extrusión de una manera  
más cercana a la realidad encontrada en la fábrica.

#### LIMITACIONES DEL EQUIPO

- 1.- Falta de precisión en la toma de lecturas de presión  
debido a la escala del manómetro. Esto originaba -  
errores de  $\pm 40$  psi. en cada lectura, lo cual se tra

ducía en errores de aproximadamente 3% en los valores de esfuerzo de corte.

- 2.- Falta de isothermicidad en el proceso de extrusión - debido a la fricción del tornillo sobre el hule, lo cual generaba calor suficiente para elevar la temperatura por encima de lo deseado, siendo esta generación de calor mayor a medida que se aumentaba la velocidad de rotación (R.p.m.) del tornillo.

T A B L A I

HULE DE GUAYULE CON 3.5% DE RESINAS

TEMPERATURA 120°C

L/R = 175

P	Q	$\dot{\gamma}_n$	$\sigma$	log P	log $\dot{\gamma}_n$	log $\sigma$
1180	0.0405	103	$2.325 \times 10^6$	3.0719	2.0128	6.3664
1330	0.0861	219	$2.621 \times 10^6$	3.1238	2.3404	6.4184
1525	0.1447	368	$3.005 \times 10^6$	3.1833	2.5658	6.4778
1690	0.2133	543	$3.330 \times 10^6$	3.2279	2.7378	6.5225
1825	0.2676	681	$3.596 \times 10^6$	3.2613	2.8331	6.5558
1885	0.3292	838	$3.714 \times 10^6$	3.2753	2.9232	6.5699
1925	0.3739	952	$3.793 \times 10^6$	3.2844	2.9786	6.5790
2040	0.4550	1158	$4.020 \times 10^6$	3.3096	3.0637	6.6042
2075	0.5478	1395	$4.089 \times 10^6$	3.3170	3.1446	6.6116
L/R = 24						
1505	0.0261	66	$2.162 \times 10^6$	3.1775	1.8195	6.3344
1675	0.0763	94	$2.407 \times 10^6$	3.2240	2.2878	6.3814
1850	0.1308	333	$2.658 \times 10^6$	3.2672	2.5224	6.4246
1985	0.1907	486	$2.852 \times 10^6$	3.2976	2.6866	6.4552
2050	0.2452	624	$2.935 \times 10^6$	3.3117	2.7952	6.4691
2120	8.2992	762	$3.046 \times 10^6$	3.3263	2.8819	6.4837
2150	0.3404	867	$3.888 \times 10^6$	3.3324	2.9380	6.4898
2240	0.4149	1056	$3.218 \times 10^6$	3.3502	3.0237	6.5076
2310	0.4937	1257	$3.319 \times 10^6$	3.3636	3.0993	6.5210
L/R = 32						
1830	0.0227	58	$1.972 \times 10^6$	3.2624	1.7634	6.2949
2095	0.0628	160	$2.258 \times 10^6$	3.3212	2.2041	6.3536
2290	0.1110	283	$2.468 \times 10^6$	3.3598	2.4518	6.3923
2420	0.1626	414	$2.608 \times 10^6$	3.3838	2.6170	6.4163
2500	0.2079	529	$2.694 \times 10^6$	3.3979	2.7234	6.4304
2570	0.2438	621	$2.769 \times 10^6$	3.4099	2.7931	6.4424
2600	0.2843	724	$2.802 \times 10^6$	3.4150	2.8597	6.4474
2650	0.3609	919	$2.856 \times 10^6$	3.4232	2.9633	6.4557
2700	0.4521	1151	$2.909 \times 10^6$	3.4314	3.0611	6.4638
L/R = 46						
2910	0.0089	181	$2.181 \times 10^6$	3.4639	2.2577	6.3387
3600	0.0313	638	$2.699 \times 10^6$	3.5563	2.8048	6.4311
3965	0.0505	1029	$2.972 \times 10^6$	3.5982	3.0124	6.4731
4225	0.0684	1393	$3.167 \times 10^6$	3.6258	3.1439	6.5007
4400	0.0841	1713	$3.298 \times 10^6$	3.6434	3.2337	6.5183
4520	0.1002	2041	$3.388 \times 10^6$	3.6551	3.3098	6.5300
4575	0.1223	2491	$3.430 \times 10^6$	3.6604	3.3964	6.5352
4670	0.1604	3267	$3.501 \times 10^6$	3.6693	3.5141	6.5442

P	Q	$\dot{\gamma}_n$	$\sigma$	log P	log $\dot{\gamma}_n$	log $\sigma$
L/R = 63						
3010	0.0022	45	$1.648 \times 10^6$	3.4786	1.6532	6.2168
3800	0.0096	196	$2.080 \times 10^6$	3.5798	2.2922	6.3180
4310	0.0248	505	$2.359 \times 10^6$	3.6345	2.7035	6.3727
4620	0.0452	921	$2.529 \times 10^6$	3.6646	2.9642	6.4029
4800	0.0605	1232	$2.627 \times 10^6$	3.6812	3.0906	6.4195
4950	0.0717	1460	$2.709 \times 10^6$	3.6946	3.1643	6.4329
5035	0.0814	1658	$2.756 \times 10^6$	3.7020	3.2196	6.4403
5150	0.1000	2037	$2.819 \times 10^6$	3.7118	3.3090	6.4501

P = Psi

Q = cm<sup>3</sup>/seg

$\dot{\gamma}_n$  = seg<sup>-1</sup>

$\sigma$  = dinas/cm<sup>2</sup>

T A B L A II

VALORES DE PRESION OBTENIDOS DE LA GRAFICA LOG  
 P v/s LOG  $\dot{\gamma}_n$  PARA VELOCIDADES DE CORTE FIJAS  
 PARA CADA DADO

DADO	$\log \dot{\gamma}$ = 1.8	$\log \dot{\gamma}$ = 2.0	$\log \dot{\gamma}$ = 2.2	$\log \dot{\gamma}$ = 2.4	$\log \dot{\gamma}$ = 2.6	$\log \dot{\gamma}$ = 2.8	$\log \dot{\gamma}$ = 3.0	$\log \dot{\gamma}$ = 3.2
L/R	P	P	P	P	P	P	P	P
17.5	1030	1146	1274	1417	1576	1753	1949	2168
24	1460	1564	1675	1794	1922	2058	2205	2362
32	1861	1980	2107	2242	2386	2539	2702	2875
46	2442	2644	2862	3090	3354	3631	3931	4256
63	3194	3405	3630	3871	4127	4400	4691	5001

T A B L A III

VALORES DE LA CURVA DE CORRECCION m v/s LOG  $\dot{\gamma}$

m	6.59	7.37	8.17	9.05	9.96	10.94	11.99	13.13
$\log \dot{\gamma}_n$	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2

VALORES CORREGIDOS PARA ESFUERZO DE CORTE  $\sigma_c$  Y VELOCIDAD DE CORTE  $\dot{\gamma}_c$ .

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 46		L/R = 63	
$\sigma_c \times 10^{-6}$	$\log \sigma$								
1.6351	6.2135	1.7023	6.2310	1.6508	6.2177	1.8404	6.2649	1.5105	6.1791
1.7366	6.2397	1.7683	6.2475	1.7937	6.2537	2.1753	6.3375	1.8279	6.2620
1.9153	6.2822	1.8899	6.2764	1.9062	6.2802	2.3560	6.3722	2.0194	6.3052
2.0635	6.3146	1.9830	6.2973	1.9777	6.2962	2.4843	6.3952	2.1296	6.3283
2.1928	6.3410	2.0184	6.3050	2.0194	6.3052	2.5689	6.4097	2.1953	6.3415
2.2323	6.3487	2.0636	6.3146	2.0603	6.3139	2.6233	6.4188	2.2537	6.3529
2.2597	6.3540	2.0775	6.3175	2.0695	6.3159	2.6373	6.4212	2.2846	6.3588
2.3629	6.3734	2.1405	6.3305	2.0861	6.3193	2.6677	6.4261	2.3241	6.3662
2.3734	6.3754	2.1861	6.3397	2.1036	6.3230				
$\dot{\gamma}_c$	$\log \dot{\gamma}_c$								
285	2.4552	183	2.2619	160	2.2058	501	2.7000	124	2.0956
606	2.7828	260	2.4155	443	2.6465	1767	3.2472	543	2.7346
1019	3.0082	922	2.9648	784	2.8942	2850	3.4548	1398	3.1457
1503	3.1772	1346	3.1290	1146	3.0594	3858	3.5863	2550	5.4066
1886	3.2755	1728	3.2376	1465	3.1658	4744	3.6761	3412	3.5330
2321	3.3656	2110	3.3243	1720	3.2355	5652	3.7522	4043	3.6067
2636	3.4210	2401	3.3804	2005	3.3021	6898	3.8387	4591	3.6620
3207	3.5061	2924	3.4660	2545	3.4057	9047	3.9565	5641	3.7514
3863	3.5870	3481	3.5417	3187	3.5034				

- 92 -

## T A B L E V

T = 110° C

GR - 3.5

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 46		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1200	0.0345	1520	0.0326	1870	0.0255	3400	0.0146	3700	0.0064
1380	0.0717	1670	0.0642	2110	0.0581	3710	0.0226	4220	0.0131
1560	0.1158	1850	0.1049	2270	0.0906	4130	0.0349	4560	0.0203
1660	0.1463	1950	0.1286	2360	0.1142	4300	0.0416	4780	0.0245
1810	0.2102	2090	0.1853	2490	0.1603	4540	0.0520	4970	0.0320
1900	0.2598	2150	0.2360	2580	0.2039	4670	0.0592	5090	0.0400
1980	0.3178	2200	0.2790	2600	0.2531	4780	0.0678	5160	0.0465
2030	0.3561	2220	0.3374	2630	0.2853	4840	0.0789	5200	0.0539
2090	0.4537	2290	0.4257	2700	0.3496	4900	0.0914	5320	0.0673
2140	0.5208	2350	0.4594	2740	0.4202	4970	0.1120	5370	0.0780

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

TABLA VI

T = 130 °C

G R - 3.5

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 46		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1120	0.0405	1420	0.0321	1770	0.0301	3000	0.0119	3500	0.00434
1250	0.0744	1600	0.0637	1920	0.0529	3310	0.0238	4030	0.00979
1350	0.1179	1730	0.1026	2090	0.0904	3610	0.0438	4450	0.0209
1400	0.1469	1795	0.1281	2150	0.1125	3740	0.0533	4640	0.0238
1510	0.2189	1890	0.1861	2250	0.1619	3930	0.0717	4880	0.0318
1600	0.2681	1950	0.2424	2330	0.2080	4050	0.0935	5100	0.0370
1700	0.3211	2000	0.2897	2360	0.2485	4100	0.1108	5160	0.0460
1710	0.3856	2040	0.3377	2410	0.2867	4150	0.1290	5190	0.0580
1800	0.4880	2120	0.4256	2470	0.3527	4290	0.1581	5220	0.0759
1870	0.5544	2170	0.5419	2540	0.4317	4320	0.1904	5310	0.0974

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

T A B L A VII

T = 140°C

G R - 3.5

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 46		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1080	0.0398	1380	0.0339	1650	0.0229	2650	0.00995	3460	0.00479
1200	0.0707	1530	0.0645	1880	0.0518	3140	0.0266	4150	0.01089
1330	0.1184	1650	0.1037	2050	0.0873	3450	0.0470	4570	0.01819
1380	0.1460	1700	0.1305	2120	0.1122	3560	0.0569	4830	0.02046
1500	0.2179	1800	0.1942	2250	0.1666	3780	0.0746	5020	0.0236
1550	0.2675	1850	0.2512	2300	0.2054	3850	0.0914	5250	0.0254
1620	0.3194	1900	0.3002	2350	0.2456	3980	0.1077	5380	0.0298
1670	0.3687	1950	0.3436	2390	0.2799	4020	0.1223	5400	0.0359
1730	0.4716	2020	0.4212	2420	0.3558	4070	0.1532	5450	0.0441
1810	0.5471	2070	0.4959	2470	0.4223	4160	0.1800	5490	0.0559

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

95

TABLA VIII

T = 120 °C

HEVEA

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 46		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1220	0.0376	1600	0.0301	2050	0.0254	3350	0.0116	4000	0.0064
1390	0.0662	1770	0.0572	2250	0.0463	3840	0.0241	4350	0.0124
1600	0.1101	1950	0.0990	2450	0.0797	4050	0.0345	4750	0.0231
1690	0.1345	2030	0.1208	2540	0.1000	4340	0.0466	4900	0.0283
1830	0.1882	2150	0.1701	2700	0.1418	4620	0.0622	5230	0.0387
1900	0.2431	2200	0.2191	2750	0.1877	4800	0.0739	5390	0.0456
2000	0.2962	2250	0.2686	2830	0.2350	4880	0.0872	5500	0.0531
2080	0.3495	2340	0.3252	2890	0.2638	4950	0.1042	5550	0.0585
2180	0.4509	2400	0.3965	3000	0.2986	5100	0.1214	5720	0.0705
2270	0.5324	2500	0.4871	3050	0.3455	5120	0.1480	5800	0.0900

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

- 96 -

TABLA IX

T = 130 °C

HEVEA

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 46		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1220	0.350	1680	0.0328	1990	0.0286	3190	0.0123	3700	0.0055
1360	0.0682	1720	0.0591	2160	0.0522	3550	0.0247	4080	0.0107
1510	0.1105	1890	0.1004	2310	0.0836	3800	0.0405	4450	0.0212
1600	0.1416	1950	0.1247	2400	0.1079	3950	0.0517	4620	0.0289
1720	0.1928	2050	0.1797	2550	0.1483	4200	0.0699	4850	0.0440
1840	0.2650	2100	0.2313	2600	0.1853	4360	0.0890	5050	0.0588
1900	0.3155	2150	0.2796	2630	0.2251	4460	0.1072	5200	0.0689
1940	0.3440	2200	0.3290	2650	0.2757	4500	0.1216	5350	0.0769
2090	0.4456	2310	0.4227	2700	0.3443	4650	0.1552	5500	0.0959
2160	0.5484	2360	0.4908	2800	0.4243	4690	0.1822	5570	0.1102

P = p.s.i.

Q = cm / seg<sup>3</sup>

- 97 -

TABLA X

T = 140 °C

HEVEA

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 46		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1230	0.0358	1480	0.0320	1830	0.0289	2900	0.0097	3370	0.0044
1400	0.0716	1650	0.0575	2100	0.0523	3250	0.0207	3800	0.0087
1530	0.1100	1800	0.0983	2200	0.0839	3590	0.0395	4160	0.0164
1615	0.1370	1850	0.1242	2300	0.1088	3700	0.0531	4370	0.0223
1760	0.2003	1970	0.1860	2450	0.1545	3970	0.0792	4640	0.0398
1840	0.2639	2050	0.2344	2540	0.1981	4130	0.1010	4810	0.0596
1870	0.3134	2100	0.2824	2590	0.2362	4200	0.1210	4910	0.0741
1950	0.3696	2130	0.3308	2640	0.2828	4300	0.1372	5010	0.0863
2000	0.4546	2200	0.4137	2650	0.3559	4390	0.1670	5100	0.1084
1050	0.5425	2250	0.5114	2700	0.4324	4450	0.1937	5160	0.1322

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

TABLA XI

T = 150 °C

HEVEA

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 46		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1110	0.0365	1380	0.0318	1800	0.0278	2870	0.0113	3300	0.0036
1300	0.0674	1580	0.0675	1950	0.0522	3210	0.0210	3650	0.0094
1430	0.1153	1700	0.1033	2130	0.0848	3480	0.0367	4050	0.0153
1510	0.1464	1810	0.1324	2200	0.1061	3600	0.0481	4250	0.0208
1620	0.2081	1950	0.1831	2380	0.1569	3810	0.0738	4550	0.0358
1700	0.2583	2020	0.2393	2485	0.2008	3960	0.0918	4700	0.0502
1790	0.3134	2100	0.2822	2550	0.2434	4140	0.1121	4870	0.0713
1810	0.3644	2130	0.3196	2610	0.2847	4210	0.1308	4950	0.0797
1890	0.4867	2190	0.4237	2690	0.3603	4330	0.1621	5050	0.1029
1940	0.5796	2230	0.4879	2750	0.4329	4420	0.1986	5120	0.1306

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

TABLA XII

GR - 30 PHR D E F

T = 110°C

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1390.	0.0738	1830.	0.0615	2400.	0.0501	4550.	0.0074
1500.	0.1395	2030.	0.1331	2620.	0.1098	5240.	0.0236
1620.	0.2266	2150.	0.2009	2720.	0.1621	5690.	0.0388
1730.	0.3003	2250.	0.2601	2840.	0.2190	5980.	0.0516
1830.	0.3644	2370.	0.3274	2900.	0.2265	6150.	0.0612
1920.	0.4462	2440.	0.3751	2980.	0.3281	6320.	0.0650
2070.	0.5886	2530.	0.4955	3090.	0.4362	6550.	0.0784
2130.	0.6886	2650.	0.6393	3150.	0.5221	6725.	0.0928

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

- 100 -

TABLA XIII

GR - 40 PHR D E F

T - 110°C

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1630.	0.0719	2060.	0.0632	2530.	0.0527	4920.	0.0071
1800.	0.1494	2250.	0.1302	2800.	0.1110	5570.	0.0200
1950.	0.2230	2390.	0.1941	2950.	0.1631	6010.	0.0328
2060.	0.2975	2480.	0.2488	3070.	0.2153	6350.	0.0413
2150.	0.3721	2560.	0.3221	3160.	0.2684	6600.	0.0499
2190.	0.4110	2630.	0.3785	3230.	0.3200	6740.	0.0570
2380.	0.5771	2740.	0.4995	3360.	0.4162	7000.	0.0681
2500	0.6968	2850.	0.6084	3450.	0.5126	7200.	0.0793

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

TABLA XIV

GR - 50 PHR F E F

T = 110°C

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1820.	0.0702	2310.	0.0586	2670.	0.0514	5270.	0.0053
1980.	0.1360	2580.	0.1215	3010.	0.1069	6100.	0.0121
2090.	0.2005	1710.	0.1828	3260.	0.1545	6520.	0.0204
2200.	0.2643	2840.	0.2366	3420.	0.1953	6790.	0.0283
2350.	0.3291	2950.	0.2967	3570.	0.2386	7020.	0.0353
2490.	0.3894	3020.	0.3550	3630.	0.2820	7170.	0.0421
2700.	0.5254	3140.	0.4445	3840.	0.3709	7450.	0.0507
1750.	0.6282	3230.	0.5567	3970.	0.4514	7640.	0.0596

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

TABLA XV

NR - 30 PHR F E F

T = 110°C

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
6180.	0.0720	2150.	0.0595	2650.	0.0508	5270.	0.0098
1980.	0.1422	2450.	0.1277	2950.	0.1075	6050.	0.0212
2160.	0.2082	2600.	0.1828	3180.	0.1551	6450.	0.0266
2260.	0.2726	2720.	0.2453	3260.	0.1999	6730.	0.0288
2380.	0.3365	2800.	0.2861	3380.	0.2470	6900.	0.0316
2420.	0.3855	2900.	0.3315	3450.	0.2750	7050.	0.0350
2550.	0.4902	3050.	0.4119	3650.	0.3421	7250.	0.0397
2650.	0.5875	3100.	0.5103	3700.	0.3920	7400.	0.0452

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

TABLA XVI

NR - 40 PHR F E F

T = 110°C

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
1800.	0.0686	2230.	0.0598	2960.	0.0506	5020.	0.0129
2110.	0.1388	2600.	0.1249	3240.	0.1000	6780.	0.0218
2350.	0.2017	2800.	0.1819	3400.	0.1508	7230.	0.0253
2500.	0.2574	3000.	0.2416	3550.	0.1974	7520.	0.0274
2600.	0.3118	3050.	0.2777	3670.	0.2404	7720.	0.0286
2740.	0.3723	3150.	0.3352	3800.	0.2815	7820.	0.0292
2000.	0.4800	3300.	0.4114	3950.	0.3498	8030.	0.0309
3090.	0.5608	3380.	0.5039	4050.	0.3930	8190.	0.0325

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

TABLA XVII

NR - 50 PHR F E F

T = 110°C

L/R = 17.5		L/R = 24		L/R = 32		L/R = 63	
P	Q	P	Q	P	Q	P	Q
2190.	0.0639	2660.	0.0561	3320.	0.0427	6530.	0.0066
2440.	0.1401	3050.	0.1189	3710.	0.0920	7250.	0.0133
2670.	0.1967	3400.	0.1707	3960.	0.1429	7700.	0.0155
2880.	0.2603	3640.	0.2094	4050.	0.1817	8020.	0.0177
3120.	0.3231	3780.	0.2800	4200.	0.2301	8200.	0.0206
3270.	0.3735	3880.	0.2868	4350.	0.2545	8450.	0.0225
2550.	0.4547	4050.	0.3980	4500.	0.3086	8550.	0.0262
3700.	0.5644	4250.	0.4718	4650.	0.3715	8700.	0.0275

P = p.s.i.

Q = cm<sup>3</sup>/seg

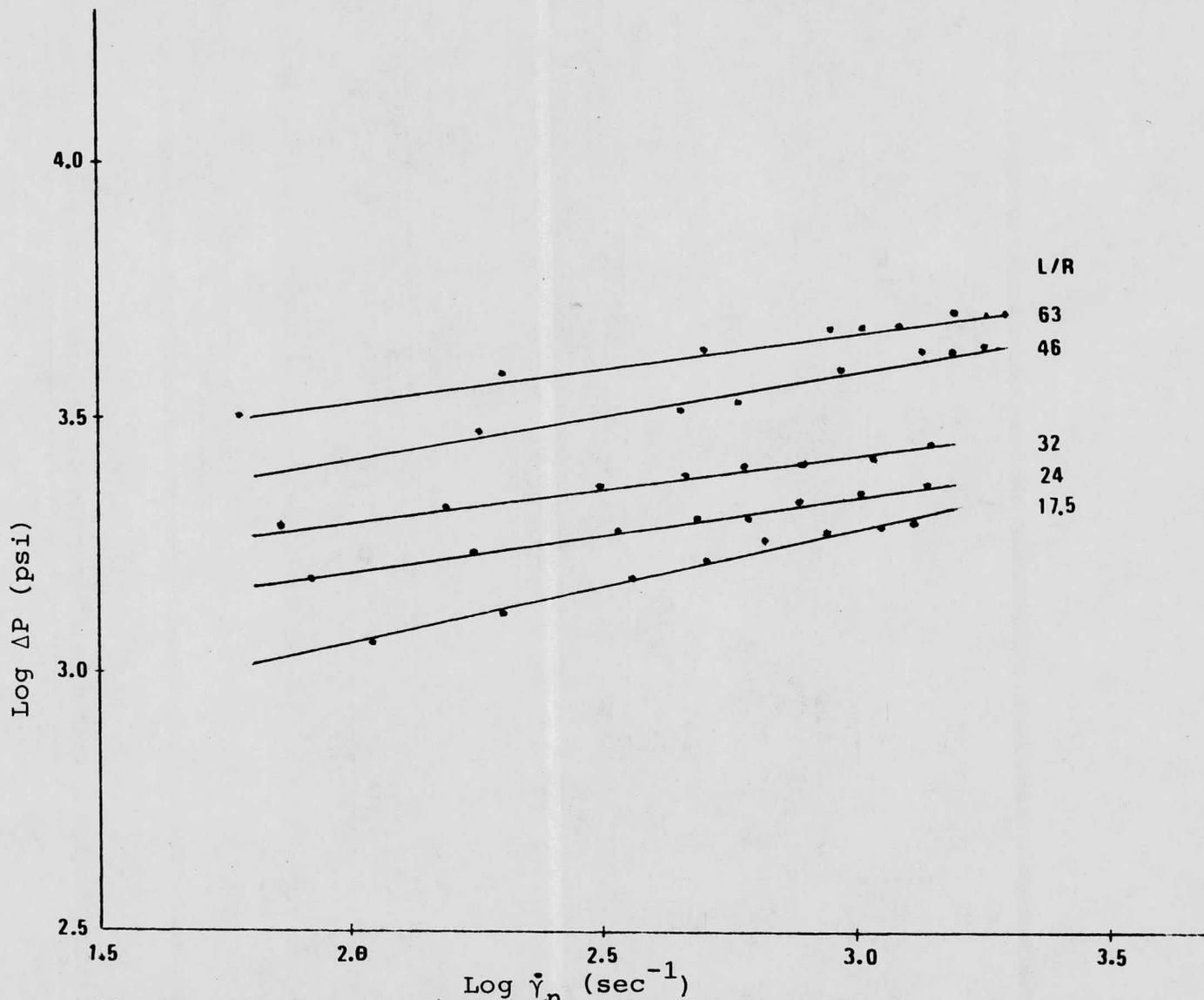


Figura R-1. Log ΔP v/s log  $\dot{\gamma}_n$ . GR-3.5 T = 120 °C.

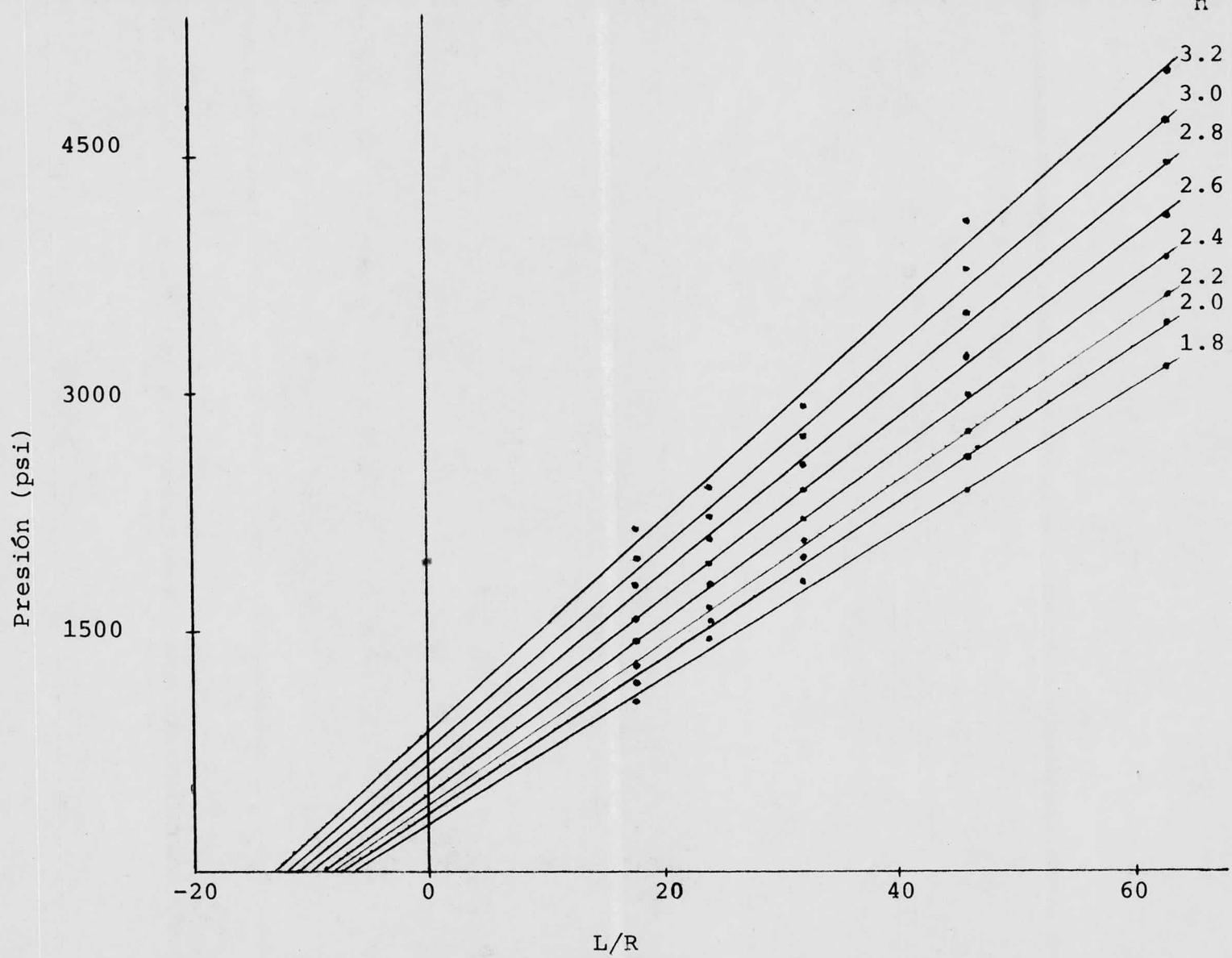


Figura R-2. P v/s L/R GR-3.5 T = 120 °C

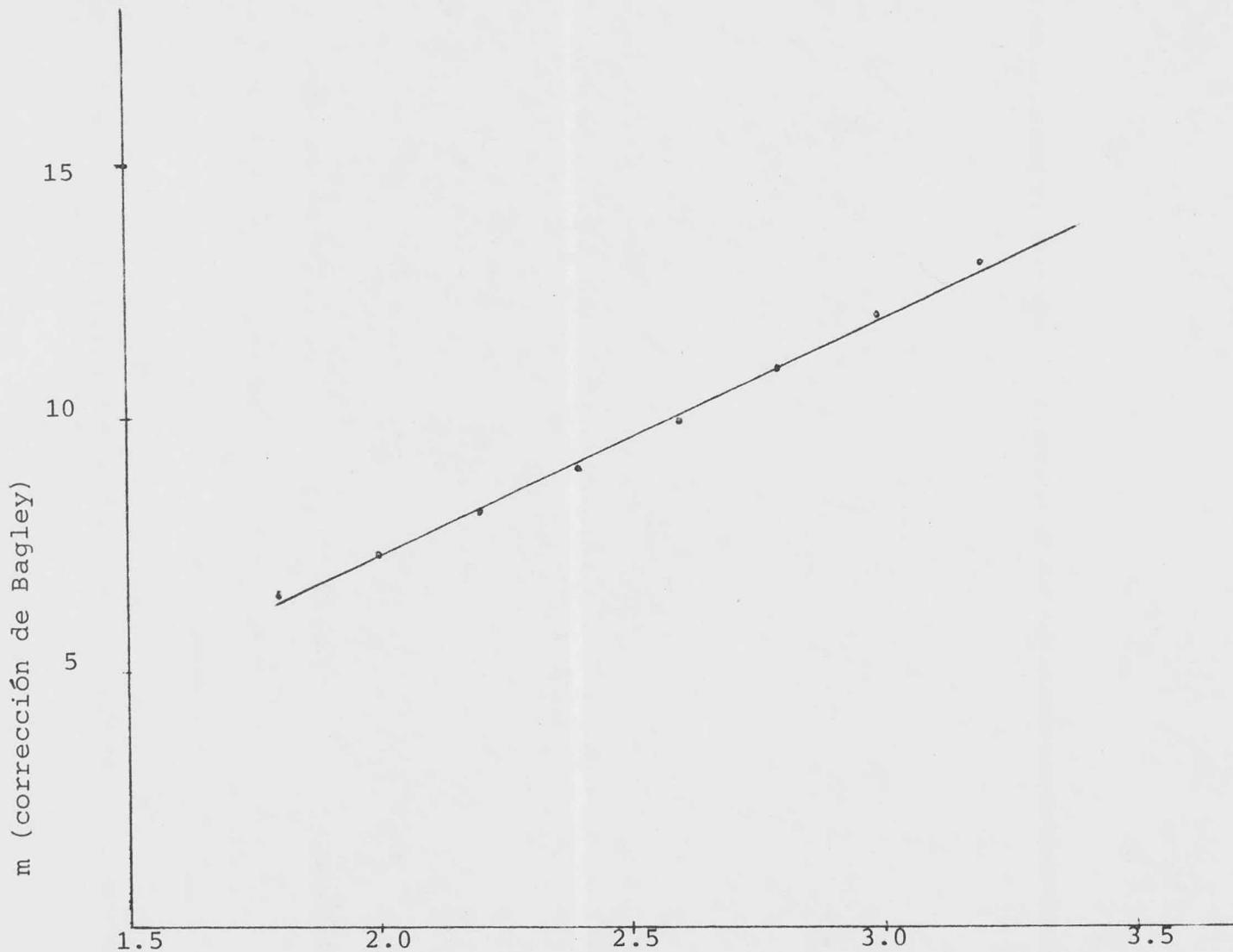


Figura R-3. Gráfica de correcciones m  $\dot{\gamma}_n$  vs  $\log \dot{\gamma}_n$

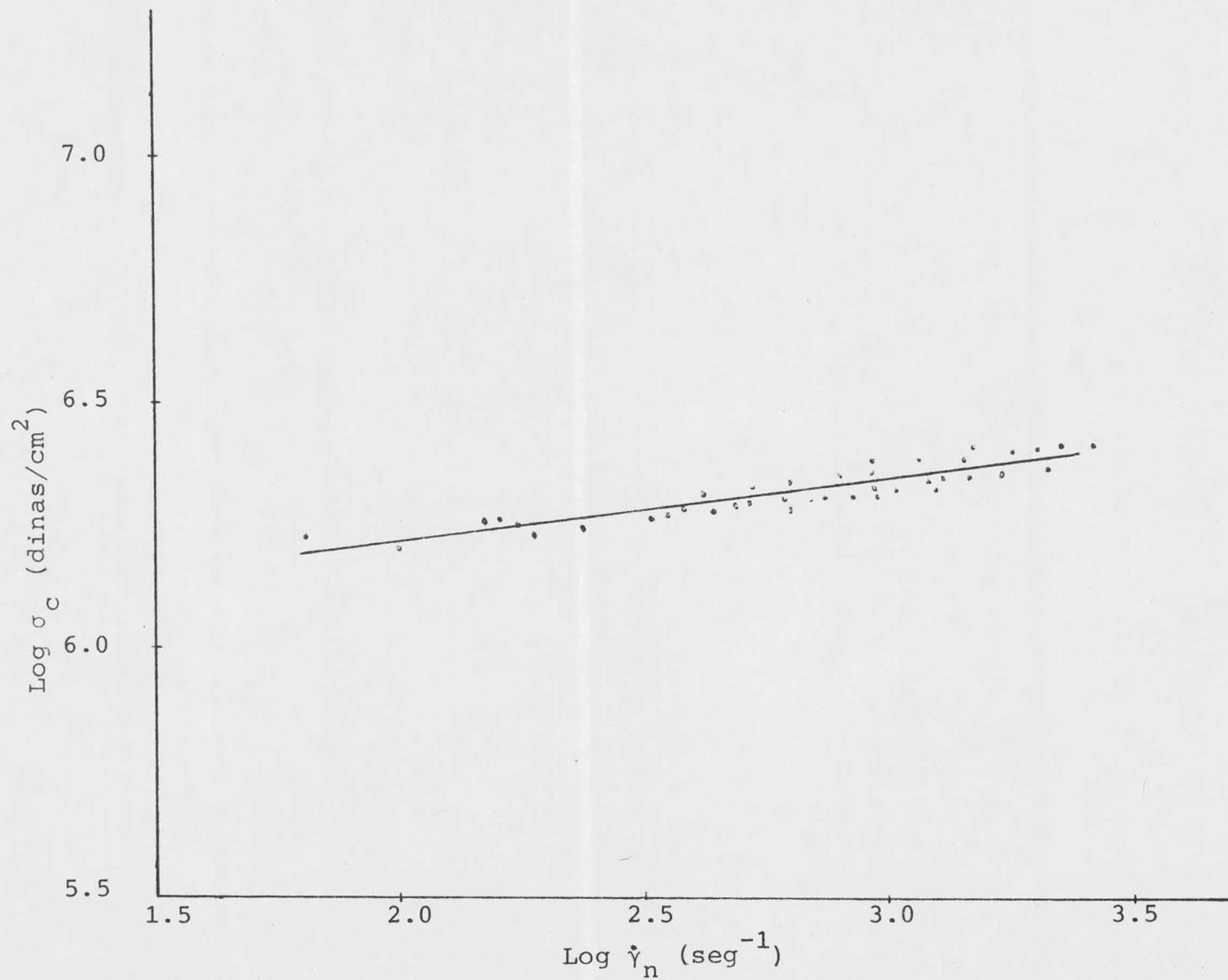


Figura R-4.- Curva de flujo de GR-3.5.  $\text{Log } \sigma_c$  v/s  $\text{log } \dot{\gamma}_n$   $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$

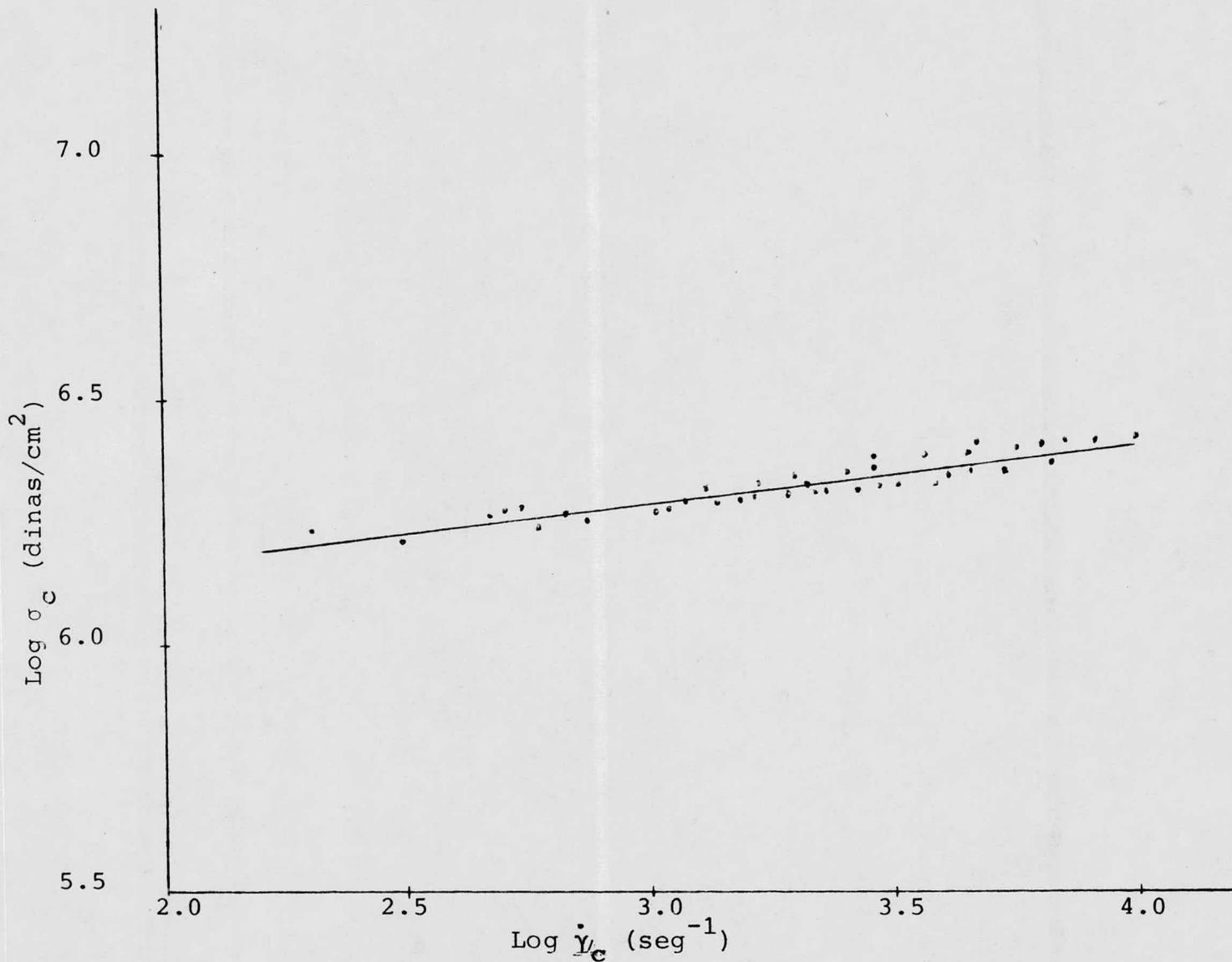


Figura R-5. Curva de flujo de GR-3.5  $\text{Log } \sigma_c$  v/s  $\text{log } \dot{\gamma}_c$   
Velocidad de corte corregida por ecuación de Rabinowitsch.

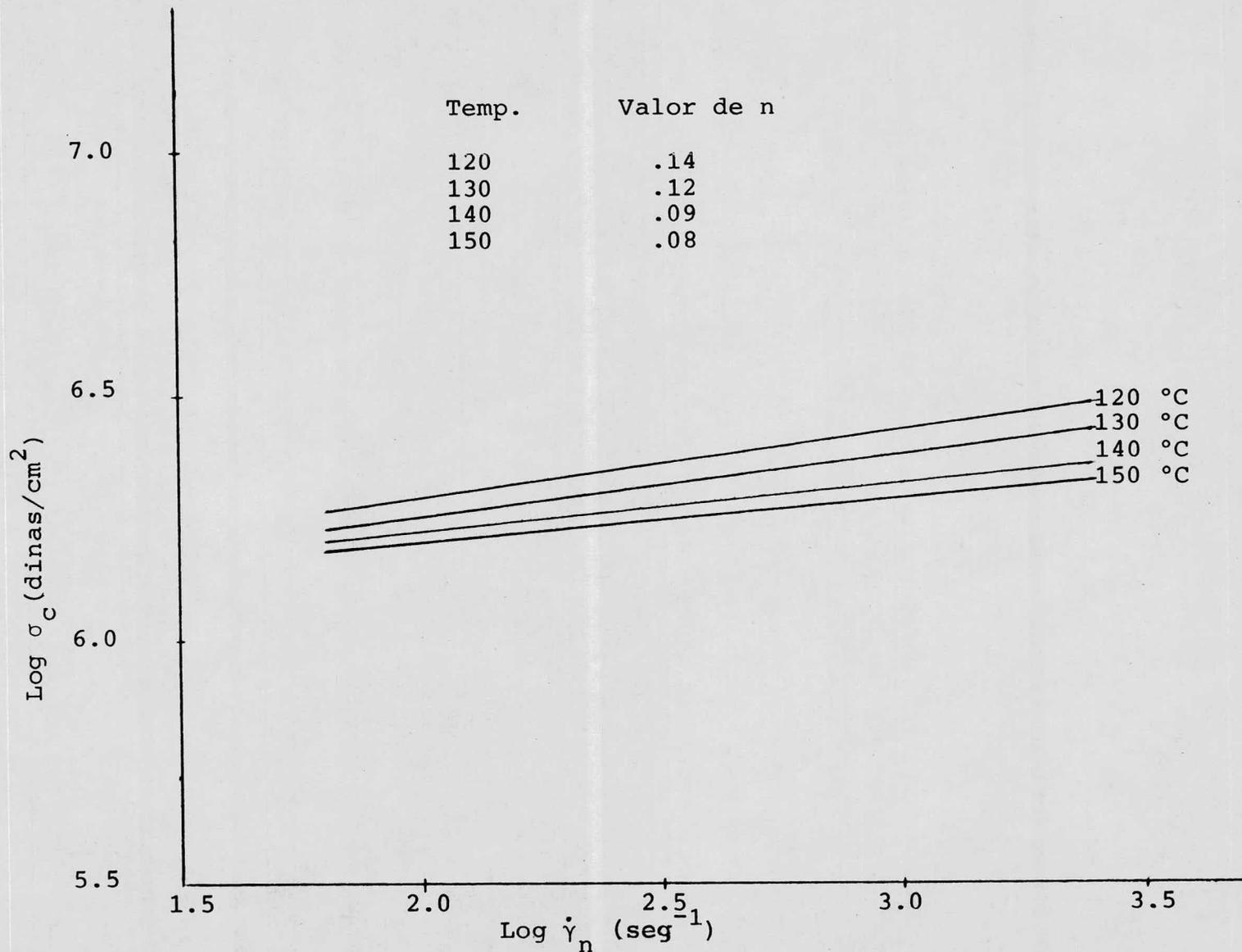


Figura R-6. Curvas de flujo. Log  $\sigma_c$  v/s log  $\dot{\gamma}_n$  para NR

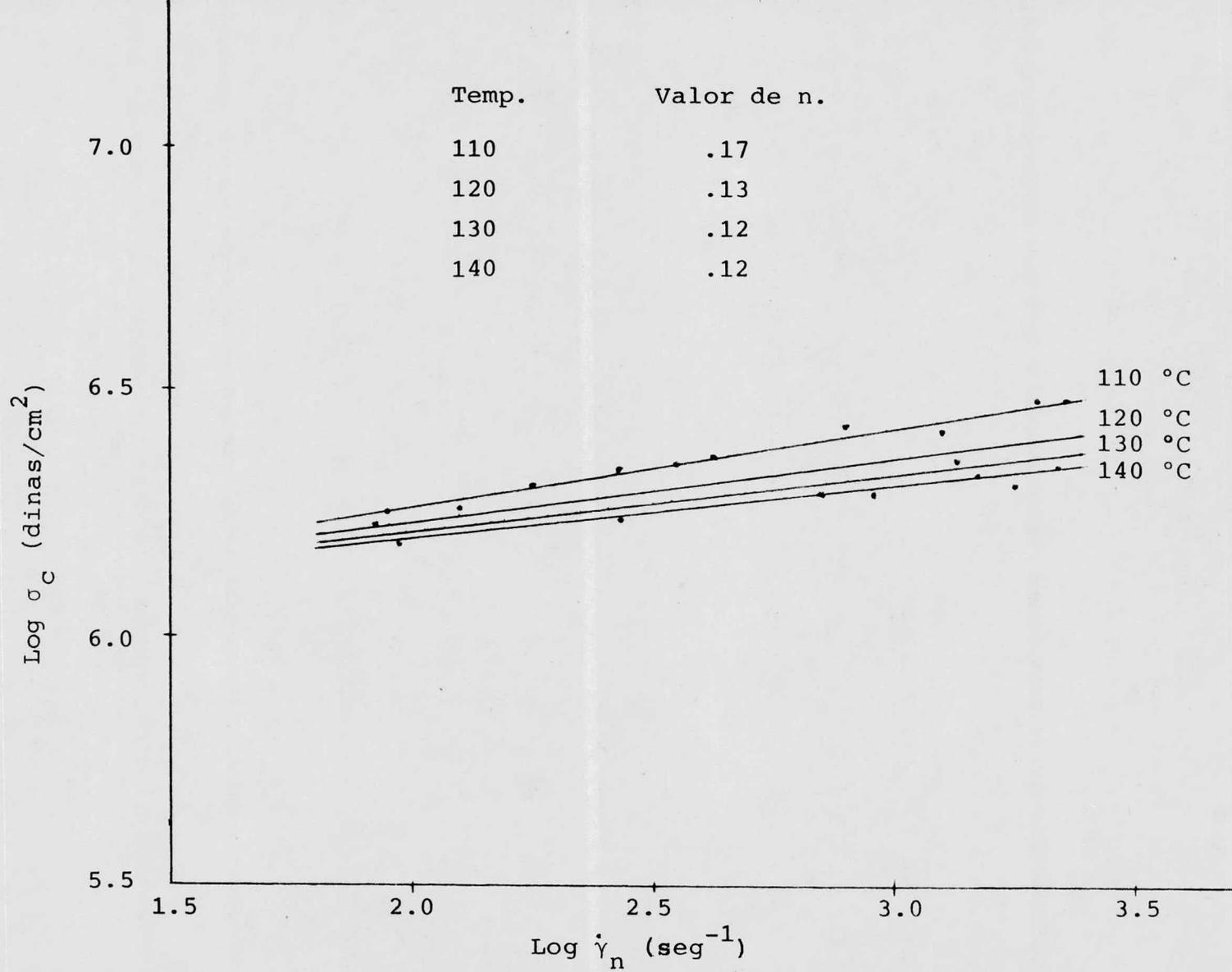


Figura R-7. Curvas de flujo  $\log \sigma_c$  v/s  $\log \dot{\gamma}_n$  para GR-3.5.

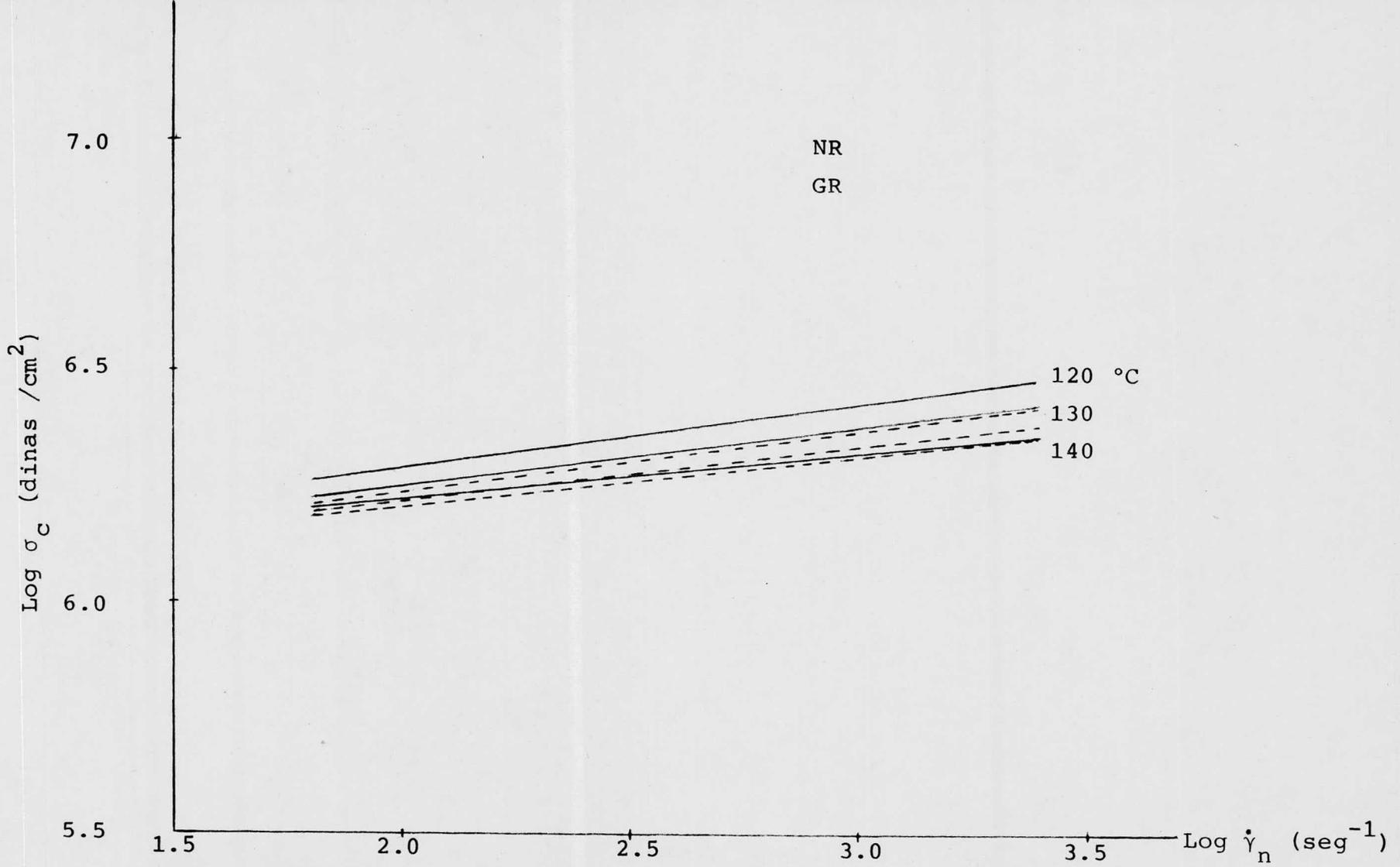


Figura R-8.- Curvas de flujo  $\sigma_c$  v/s  $\log \dot{\gamma}_n$  para los dos hules NR y GR.

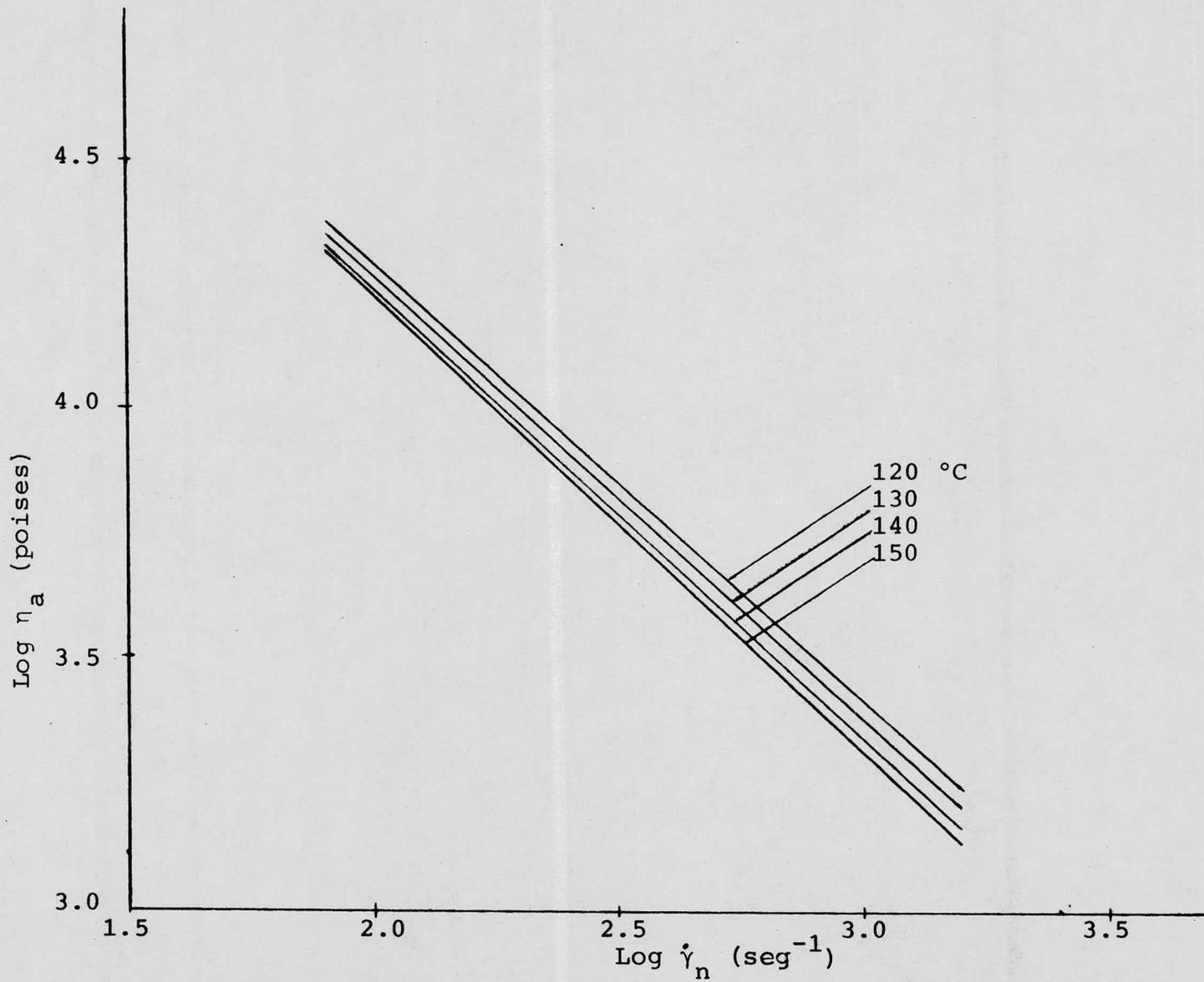


Figura R-9. Gráfica de viscosidad,  $\log \eta_a$  v/s  $\log \dot{\gamma}_n$  para NR.

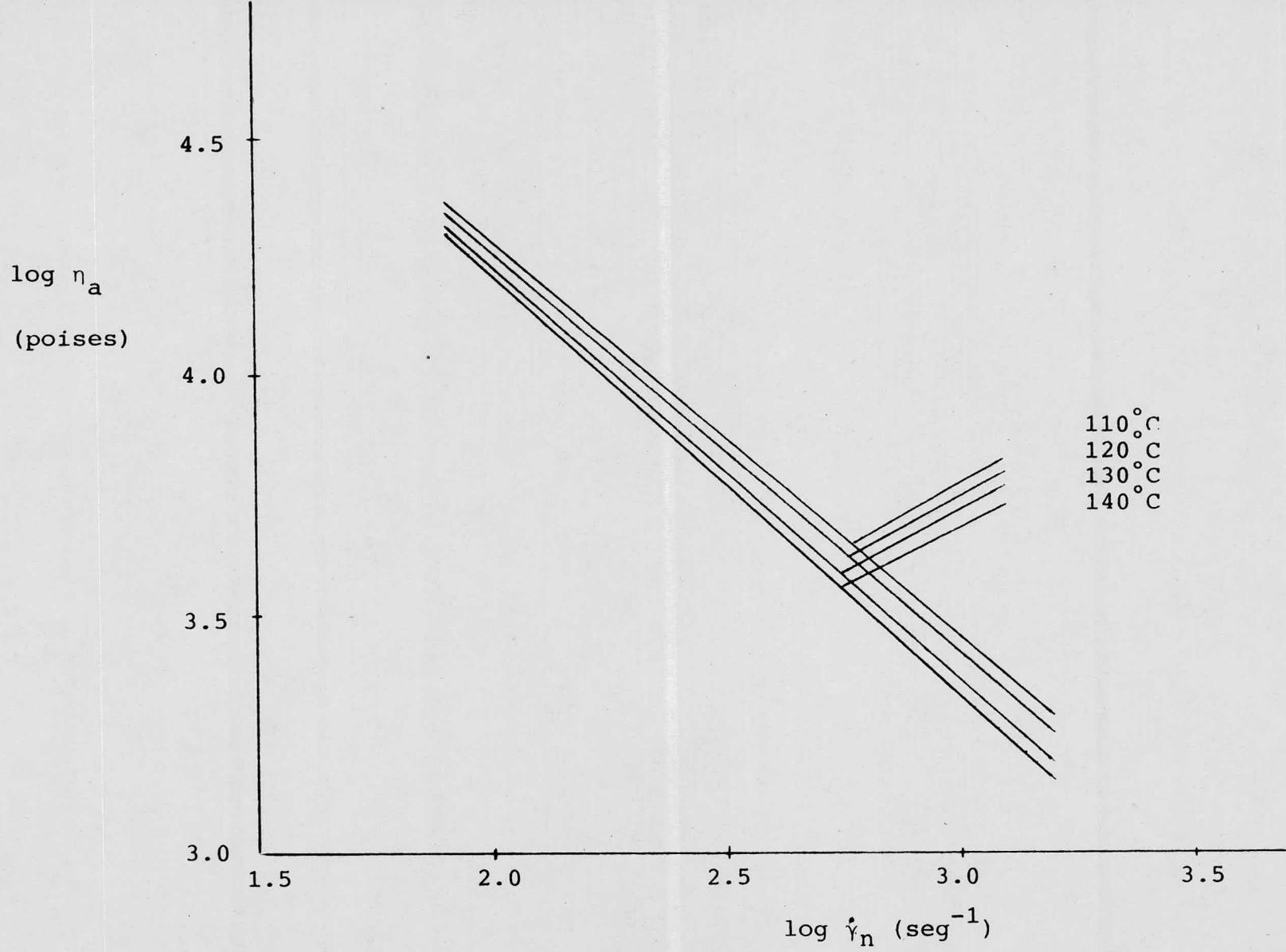


Figura R-10. Grafica de viscosidad  $\log \eta_a$  v/s  $\log \dot{\gamma}_n$  para GR.

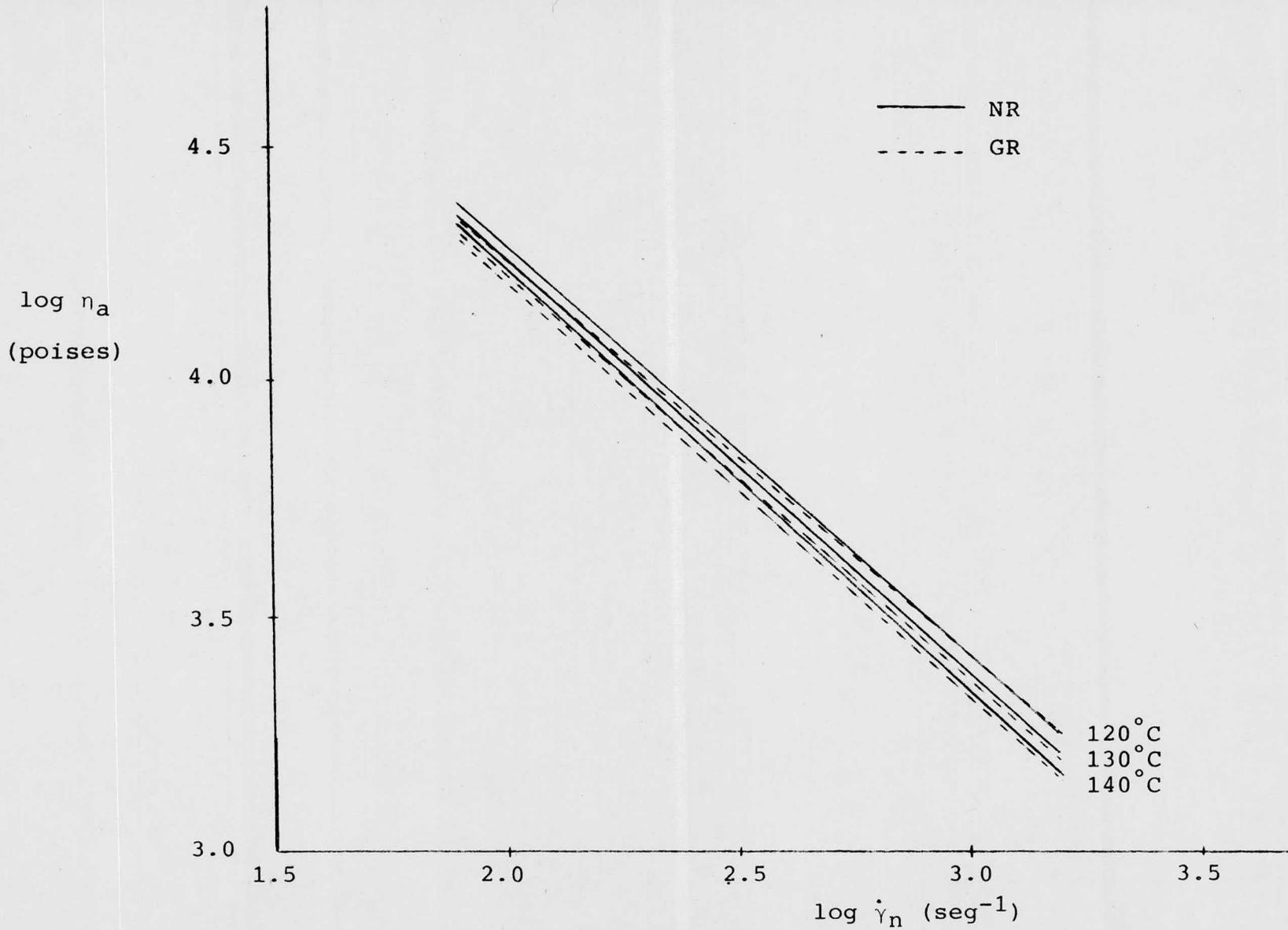


Figura R-11. Gráfica de viscosidad aparente para NR y GR.

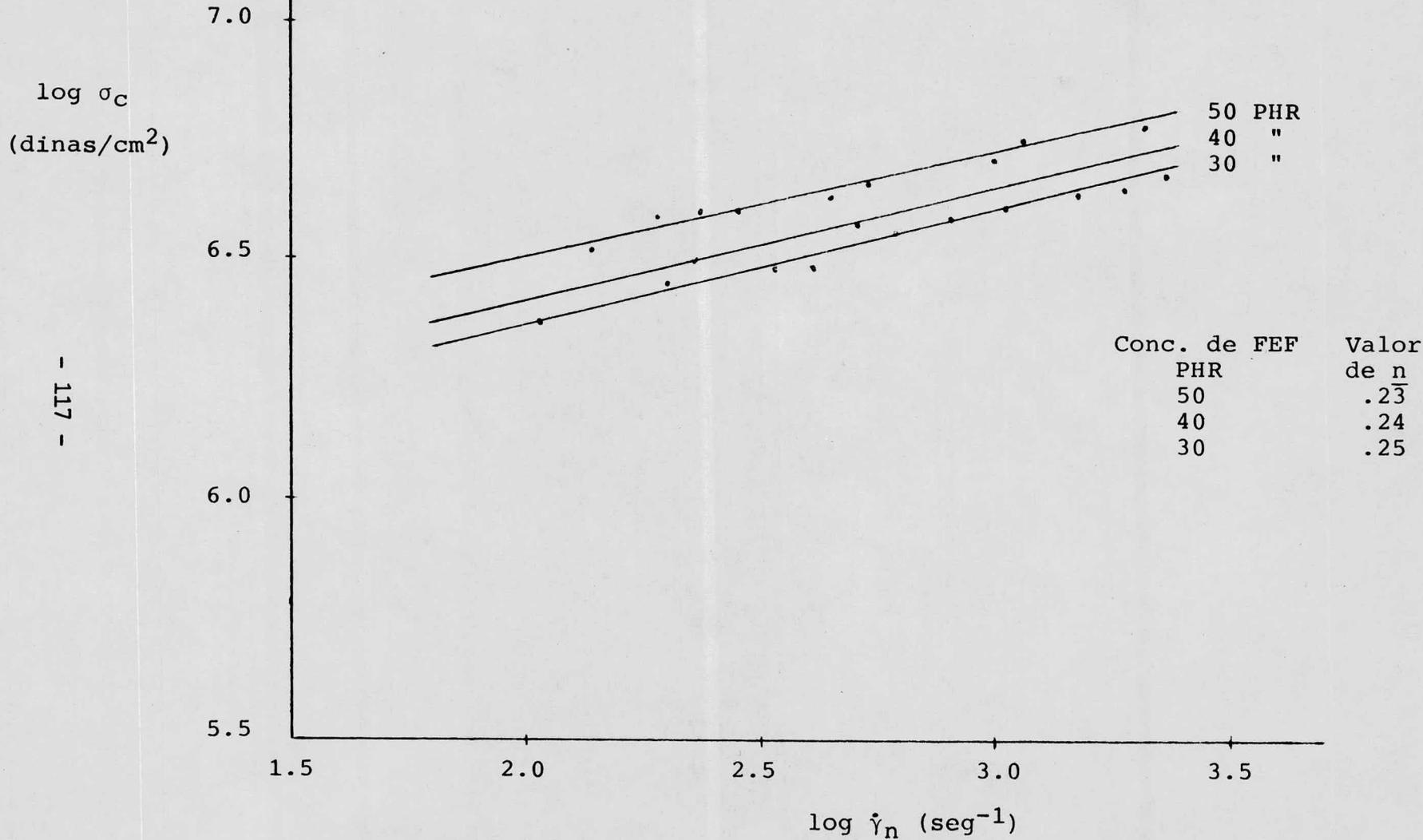


Figura R-12. Curvas de flujo para NR con negro de humo. T=110°C.

$\log \sigma_c$   
(dinas/cm<sup>2</sup>)

7.0

6.5

6.0

5.5

1.5

2.0

2.5

3.0

3.5

$\log \dot{\gamma}_n$  (seg<sup>-1</sup>)

50 PHR  
40 "  
30 "

Conc. de FEF PHR	Valor de $\bar{n}$
50	.14
40	.16
30	.17

Figura R-13. Curvas de flujo para GR con negro de humo. T=110°C.

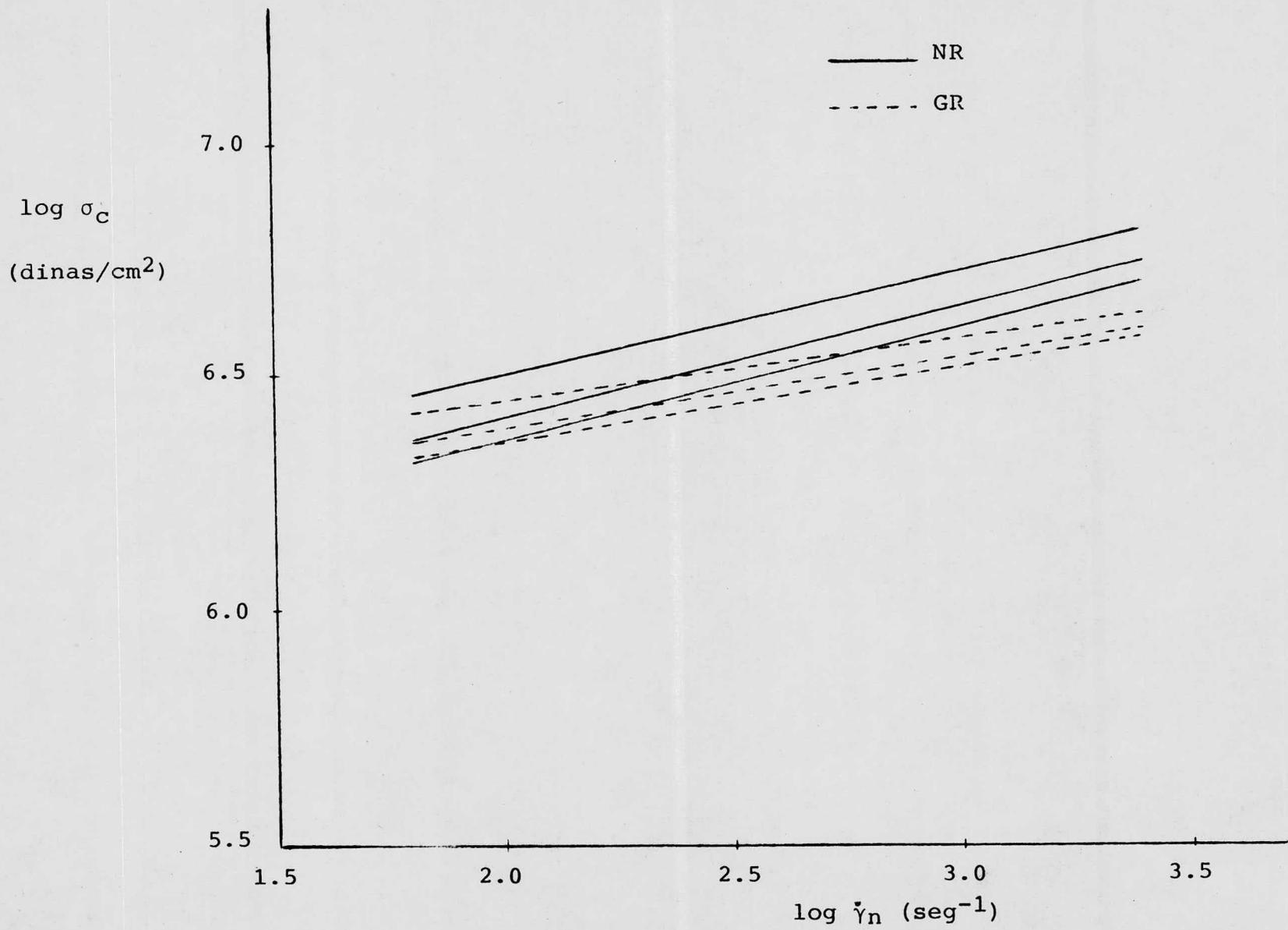


Figura R-14. Curvas de flujo para NR y GR con negro de humo. T=110° C.

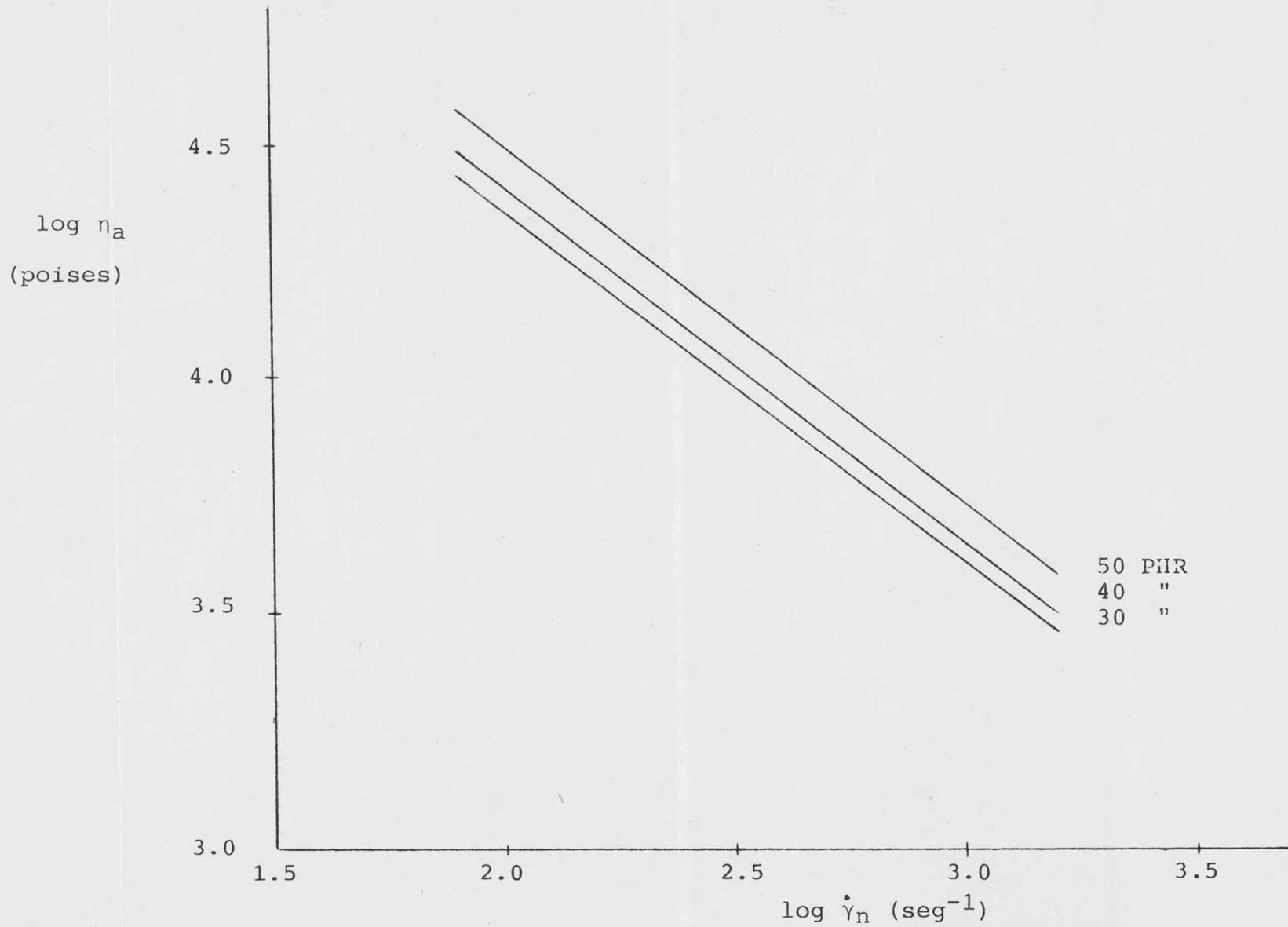


Figura R-15. Gráfica de viscosidad aparente para NR con negro de humo.  $T=110^{\circ}\text{C}$ .

$\log \eta_a$   
(poises)

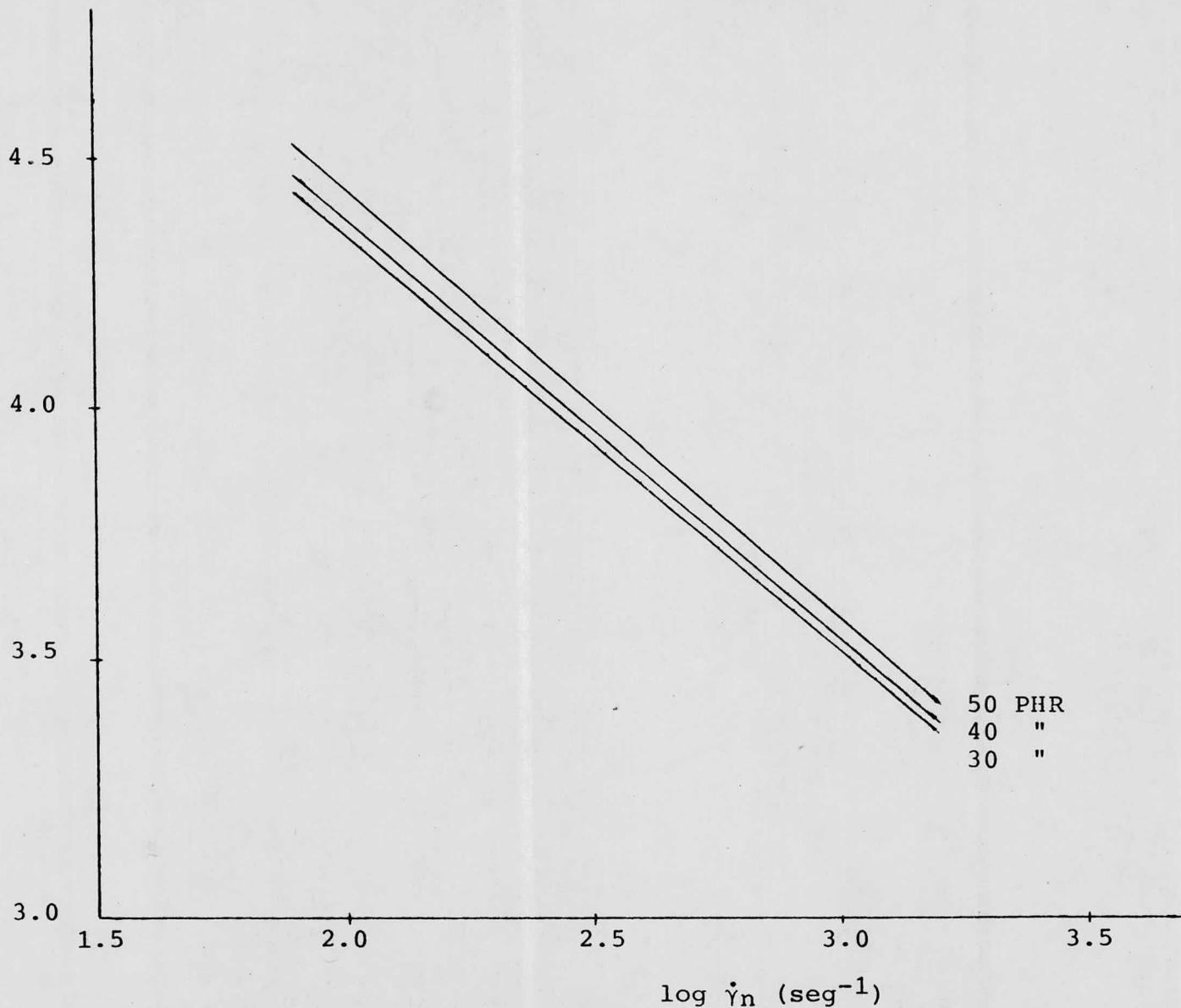


Figura R-16. Gráfica de viscosidad aparente para GR con negro de humo.  $T=110^{\circ}\text{C}$ .

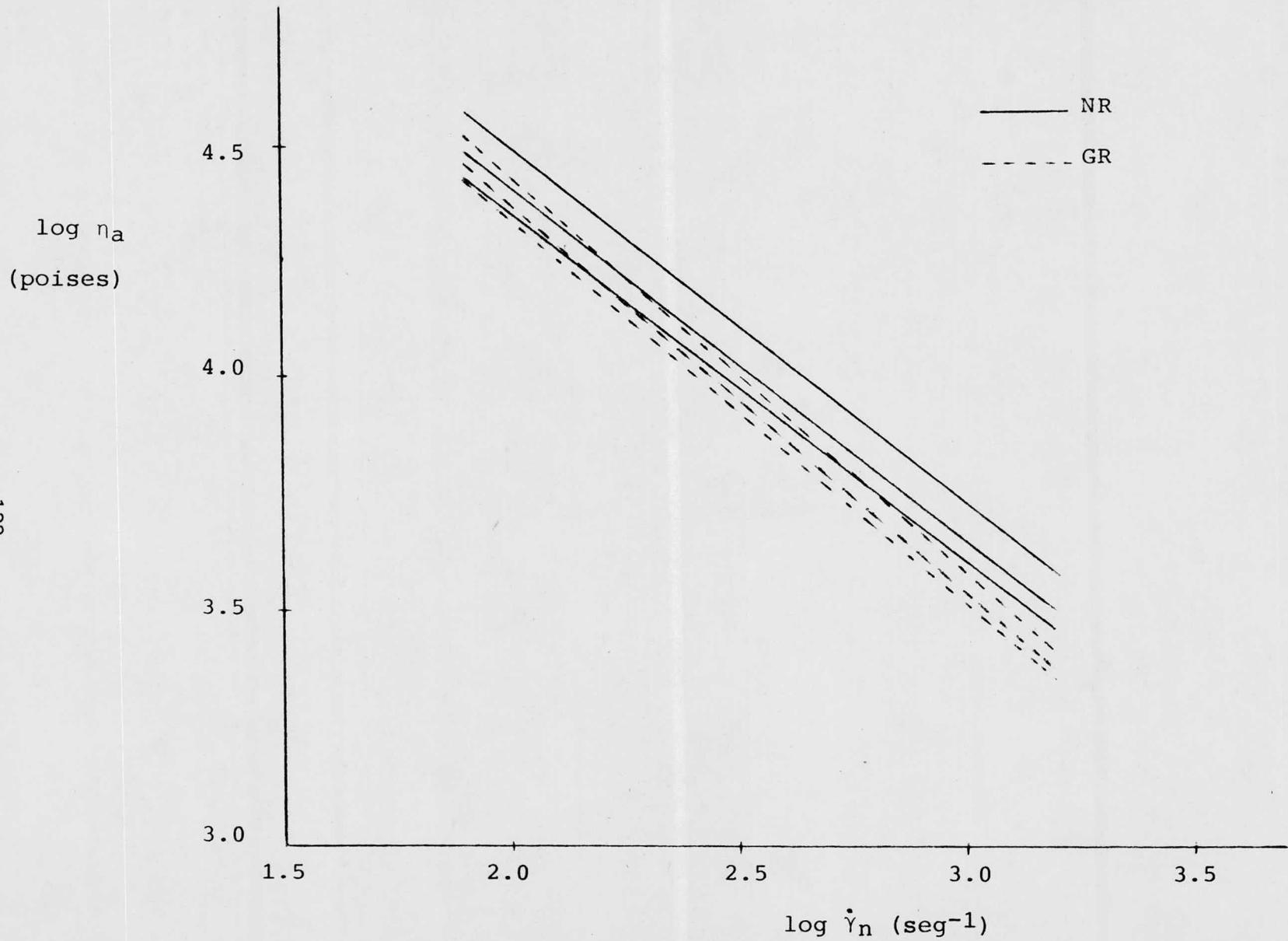


Figura R-17. Gráfica de viscosidad aparente para NR y GR con negro de humo.  
 $T=110^{\circ}\text{C}$ .

MATERIAL NR RSS No. 1

TEMPERATURA 110 °C

DADO 32

L = 2.5273 cm

R = 0.0787 cm

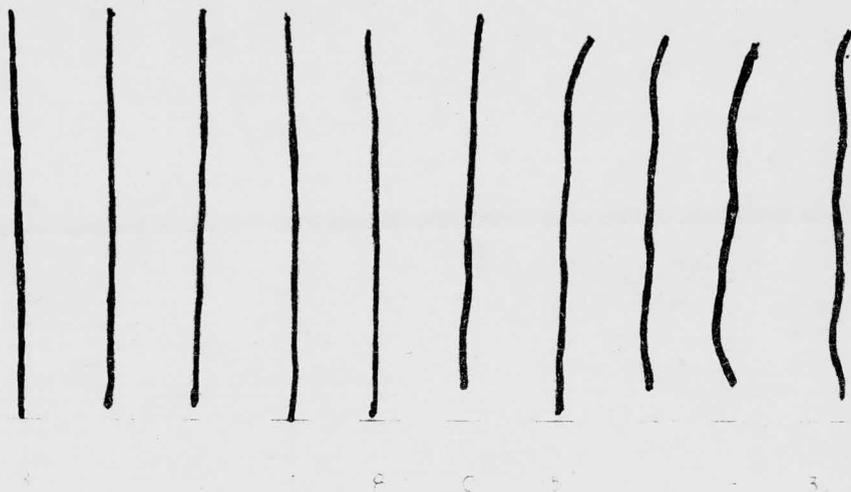


FOTO 1.- NR Extruido en dado capilar (sin carga)

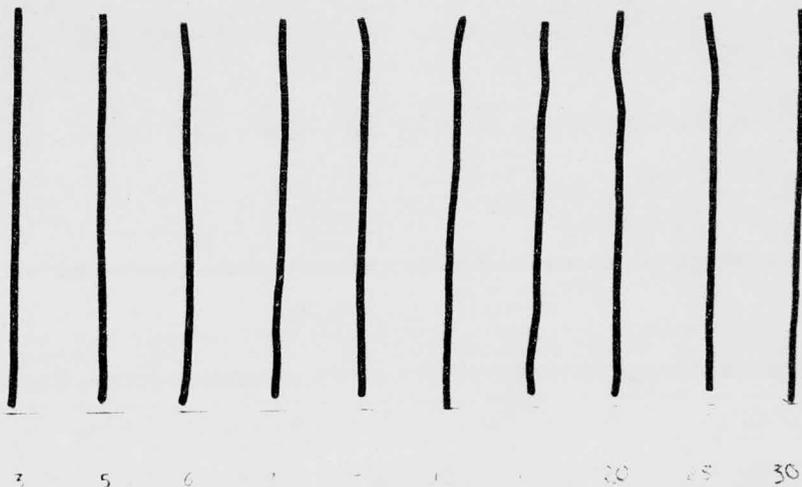
MATERIAL NR RSS

TEMPERATURA 110

DADO 32

L = 2.5273 cm

R = 0.0787 cm



EN MULE DE GUAYL

FOTO 2.- GR Extruido en dado capilar (sin carga)

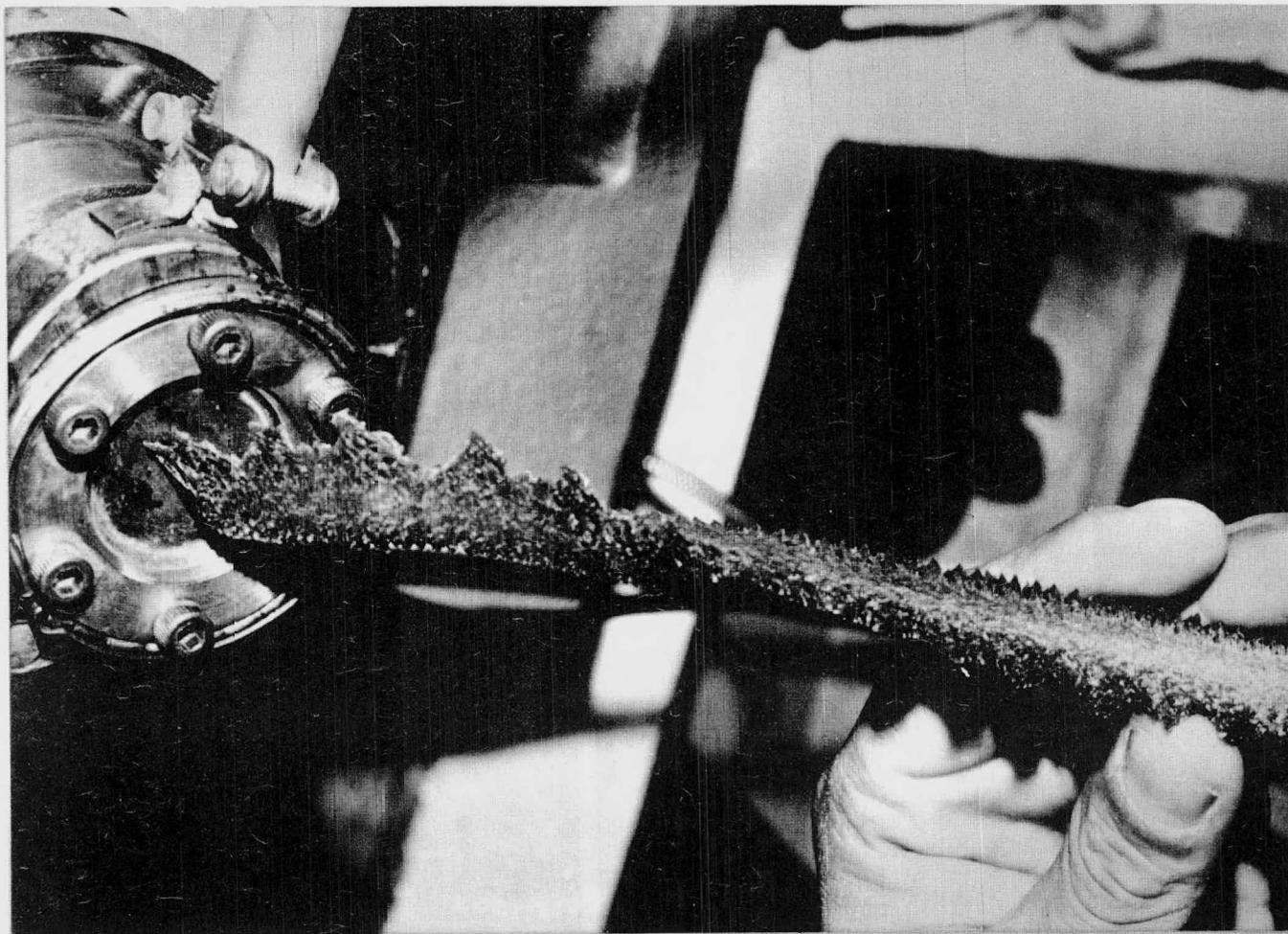


FOTO 3.- GR Saliendo por un dado Garvey

T = 110°C. (Sin carga).

MATERIAL \* NR - 30

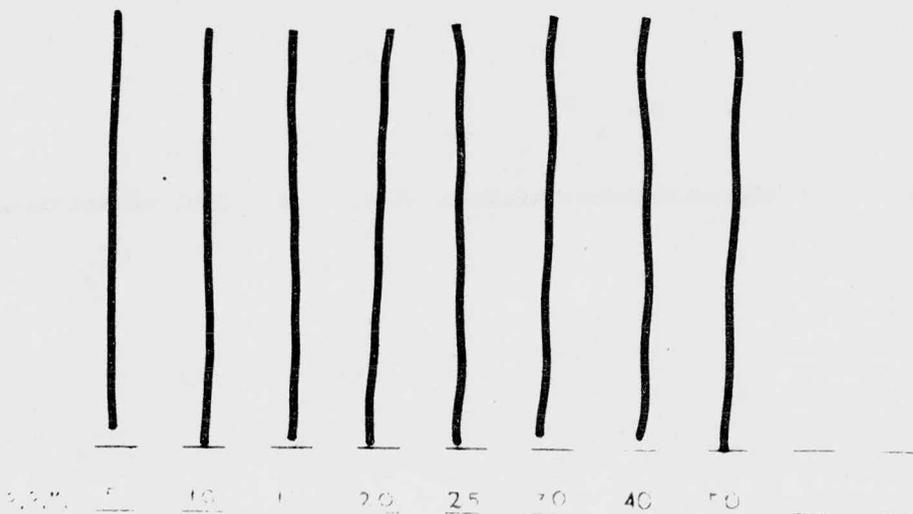
TEMPERATURA 170 °C

DADO 32

L 2 5275

30 P.H.R. FEF

R=0.0787



FRATURA DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN HULE DE NEVEA

FOTO 4.- NR con 30 PHR FEF dado capilar

MATERIAL \* GR - 3.5

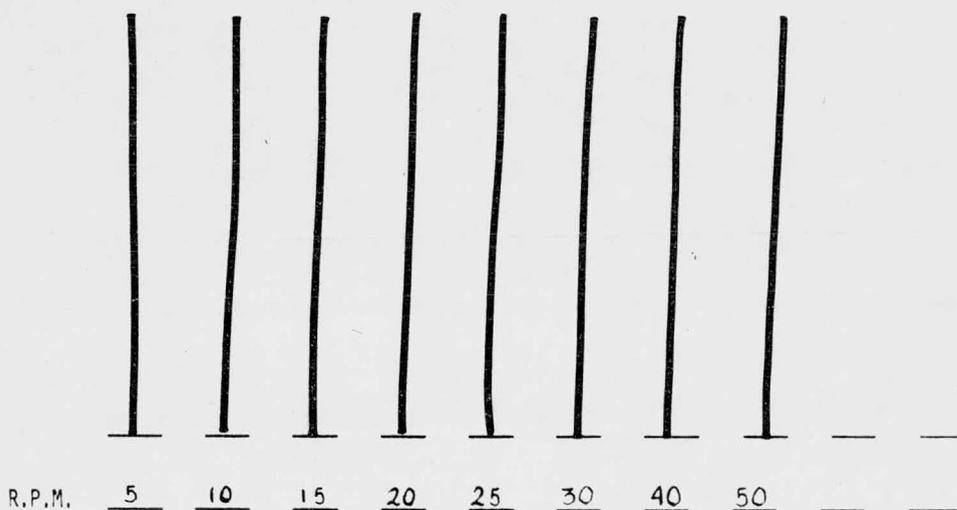
TEMPERATURA 170 °C

DADO 32

L= 5273cm

30 P.H.R. FEF

R=0.0787cm



FRATURA DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN HULE DE GUAYULE

FOTO 5.- GR con 30 PHR FEF dado capilar

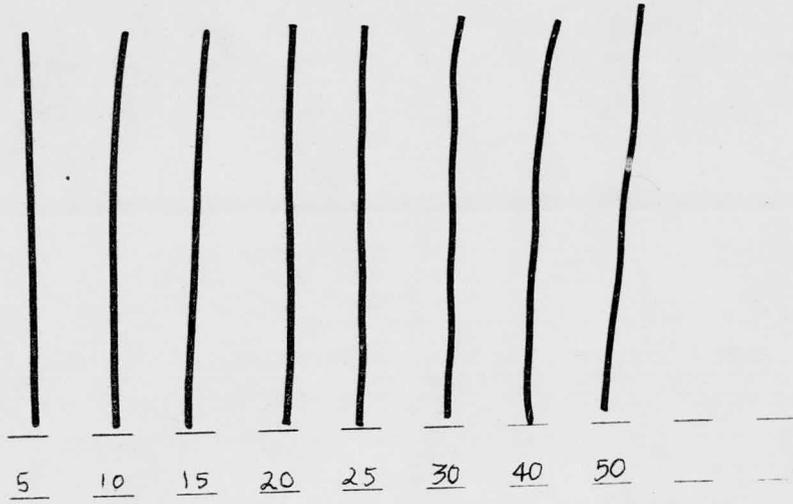
TEMPERATURA 110°C

DADO 32

L=2.5273

R=0.0787

40



FRACTURA DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN HULE DE NEVEA

FOTO 6.- NR con 40 PHR FEF dado capilar

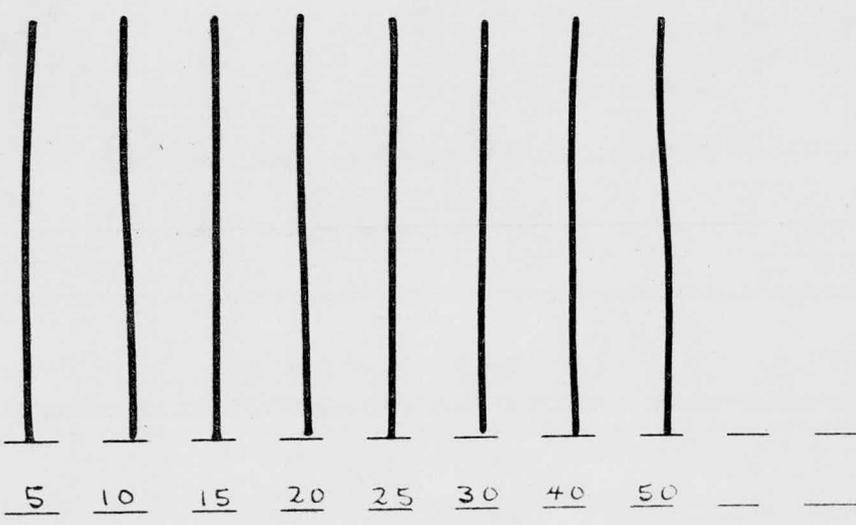
MATERIAL \* GR - 3.5

TEMPERATURA 110

L=2.5273cm

40 P.H.R. FEF

R=0.0787cm



FRACTURA DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN HULE DE GUAYULE

FOTO 7.- GR con 40 PHR FEF dado capilar

No. 1

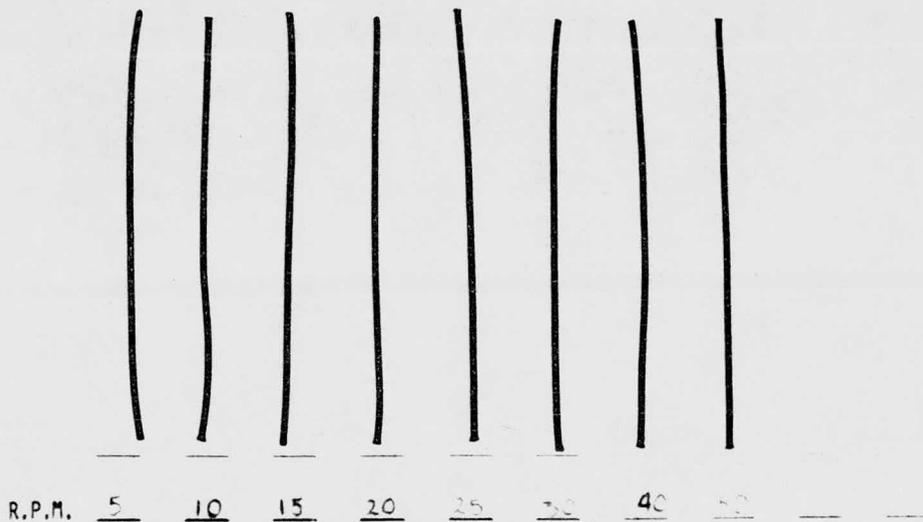
TEMPERATURA 110°C

DADO 32

L=2.5273

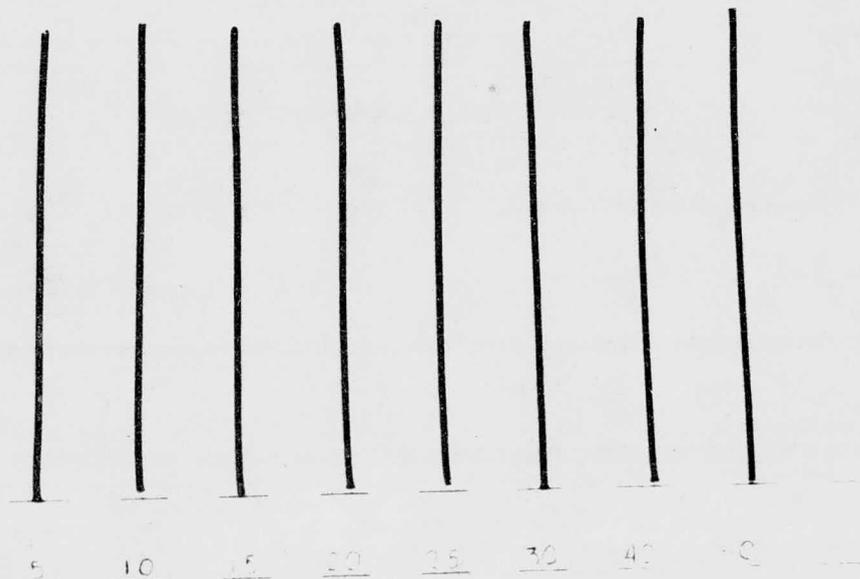
50 P.H.R FEF

R=0.0787



FRACTURA DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN HULE DE NEVEA

FOTO 8.- NR con 50 PHR FEF dado capilar



FRACTURA DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN HULE DE NEVEA

FOTO 9.- GR con 50 PHR FEF dado capilar

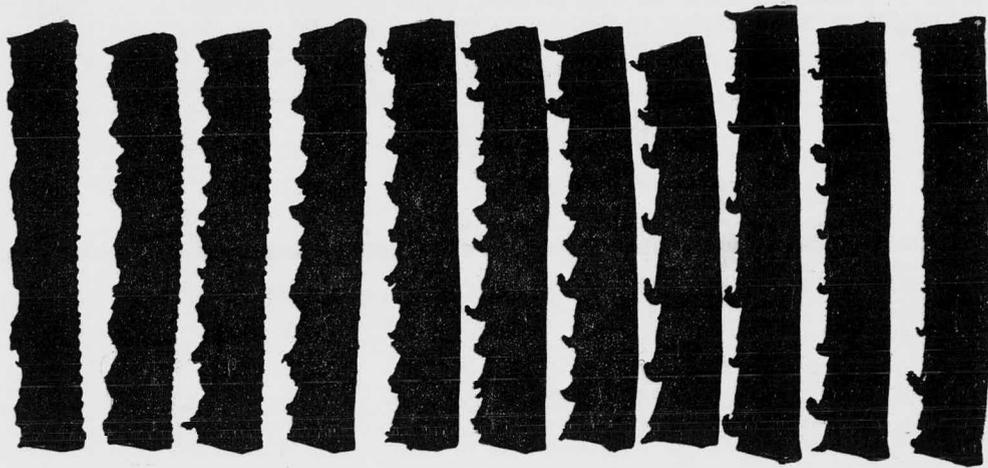
MATERIAL NR - 100.000

TEMPERATURA 110°C

DADO GARVEY

30

PHR FEF



R.P.M. 5 10 15 20 25 30 40 50 60 70 80

FRATURA DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN HULE 10 MEVEA

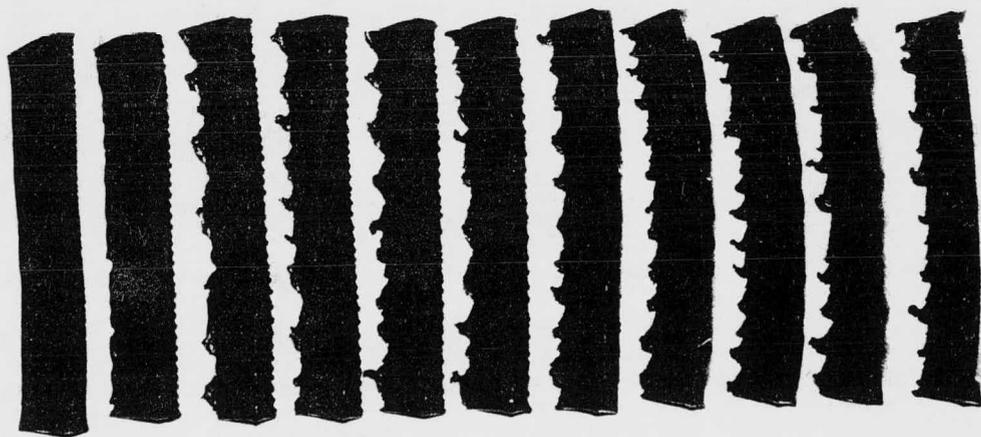
FOTO 10.- NR con 30 PHR FEF, dado Garvey

MATERIAL GR - 3.5

TEMPERATURA 110°C

DADO GARVEY

30



R.P.M. 5 10 15 20 25 30 40 50 60 70 80

FRATURA DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN HULE 10 MEVEA

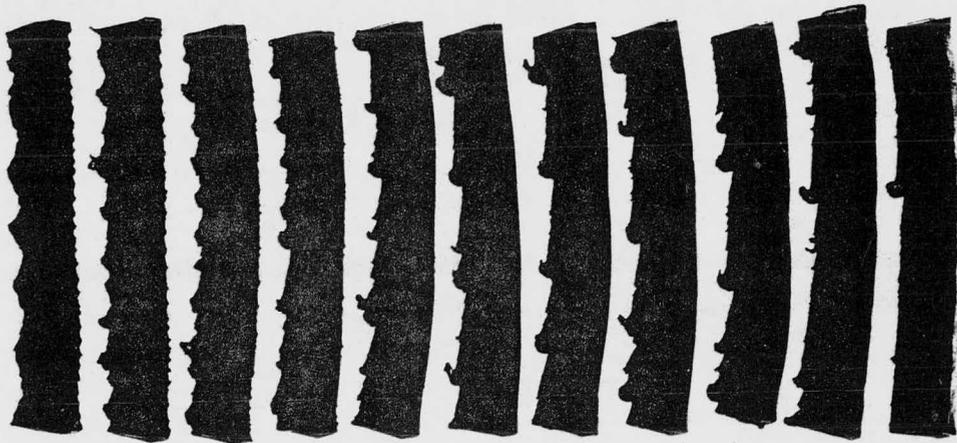
FOTO 11.- GR con 30 PHR FEF, dado Garvey

MATERIAL NR - RSS No. 1

TEMPERATURA 110 °C

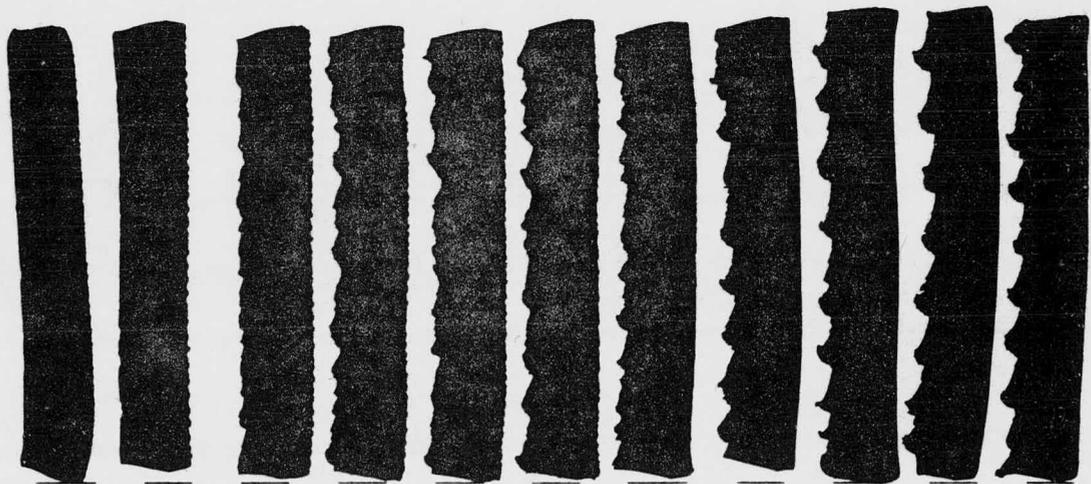
DADO GARVEY

40 PHR FEF



5 10 15 20 25 30 40 50 60 70 80

FOTO 12.- NR con 40 PHR FEF, dado Garvey



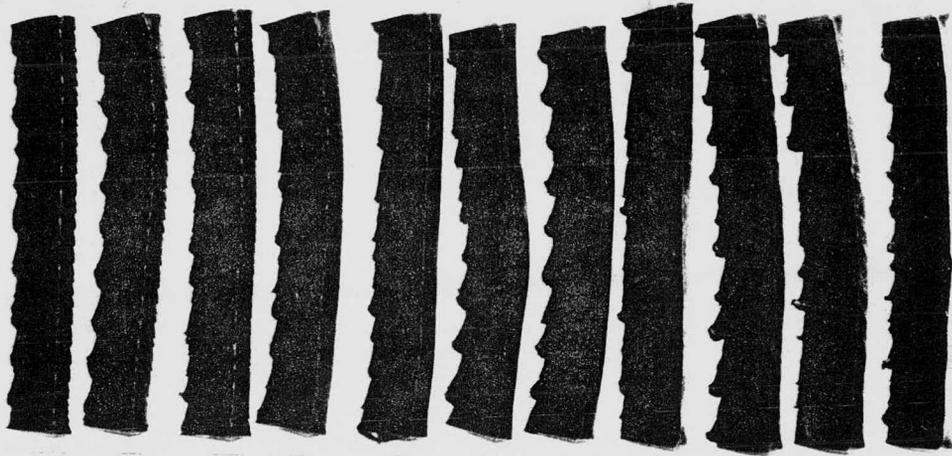
R.P.M. 5 10 15 20 25 30 40 50 60 70 80

FRACTURA DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN HULE DE GUAYULE

FOTO 13.- GR con 40 PHR FEF, dado Garvey

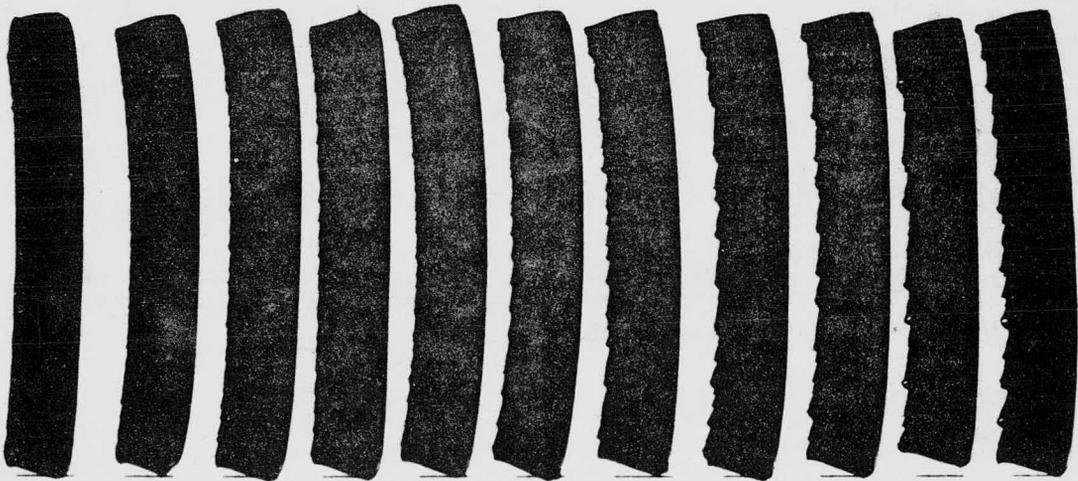
50

PHR FEF



R.P.M. 5 10 15 20 25 30 40 50 60 70 80

FOTO 14.- NR con 50 PHR FEF, dado Garvey



R.P.M. 5 10 15 20 25 30 40 50 60 70 80

FRACCIÓN DEL FUNDIDO (MELT FRACTURE) EN RULE DE STAYLE

FOTO 15.- GR con 50 PHR FEF, dado Garvey

## VIII BILIOGRAFIA

---

- 1.- Modern Plastics International  
8, No. 4, 34, April (1978).
- 2.- Rubber Statistical Bulletin  
30, No. 8, 33, May (1976).
- 3.- Blake W.T. Rubber Age, 90, 611 (1962).
- 4.- Onufer R.J. C.W. Brabender Instruments Inc.
- 5.- Morton M. "Rubber Technology"  
Van Nostrand Reinhold Company, N.Y. (1973).
- 6.- McCabe C.C. Paper presented at the annual meeting of  
society of rheology at lehigh  
University, Bethlehem, Penn. Ngu. 4 (1959).
- 7.- White J.L. Rubber Chem. Tech. 42, No. 1, 257 (1969).
- 8.- Blow C.M. "Rubber Technology and Manufacture"  
Butterworths London (1971).
- 9.- Pearson J.R.A. Rubber Chem. Tech. 41, No. 1, 23 (1968).
- 10.- White J.L. Rubber Chem. Tech. 50, No. 1, 163 (1977).

- 11.- Kontos E.G. Rubber Chem. Tech. 43, No. 5, 1082 (1970).
- 12.- Guayule, an alternative source of natural rubber,  
National Academy of Sciences. Washington, D.C. (1977).
- 13.- Monteforte R. Ciencia y Desarrollo. 1, No. 4, 11,  
(1975).
- 14.- Morris R.E., James R.R., Werkenthin T.A.  
India Rubber World, 105, 6, 565 (1942).
- 15.- Morris R.E., James R.R., Werkenthin T.A., Caldwell E.B.  
India Rubber World. 107, 5, 463 (1943).
- 16.- Morris R.E., James R.R., Wah Bong Lew, Werkenthin T.A.  
India Rubber World 110, 57 (1944).
- 17.- Clark F.E., Place W.F.L.  
India Rubber World 112, 67 (1945).
- 18.- Hauser E.A. le Bleau D.S.  
India Rubber World, 106? No. 5, 447 (1942).
- 19.- Taylor K.W. Trabajo presentado en el panel del Guayule  
Saltillo Coah., México, (1977).

- 20.- Van Wazer J.R., Lyons J.W., Kim K.Y., Colwell R.E.  
"Viscosity and Flow Measurements" Interscience Publishers,  
John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1963).
- 21.- Brydson J.A. "Flow properties of polymer melts"  
London Iliffe Books (1970).
- 22.- McKelvey J.M., "Polymer processing", Wiley, N.Y. (1962).
- 23.- Nakajima N., Collins E.A., Polymer Engineering and  
Science. 14, No. 2, 137, (1974).
- 24.- Einhorn S.C. Turetzky S.B.,  
J. Appl. Polymer Sci. 8, 1257 (1964).
- 25.- Derringer G.G., Rubber Chem. Tech., 47, No. 4, 825 (1974).
- 26.- Devine F.E., Ross J.A., Rubber Chem. Tech. 37, No. 2,  
491 (1964).
- 27.- McCabe C.C., Muller N.N., Transactions of the Society  
of Rheology, 5, 329 (1961).
- 28.- Hertel D.L., Olivar C.K., Rubber Age, 107, No. 5, 43  
(1975).

- 29.- Hopper J.R., Rubber Chem. Tech., 40, No. 2, 463  
(1967).
- 30.- Collins E.A. Oetzel J.T., Rubber Age, 101, No. 5,  
62 (1969).
- 31.- Collins E.A. Oetzel J.T., Rubber Age, 102, No. 3, 64  
(1970).
- 32.- Collins E.A. Oetzel J.T., Rubber Age, 103, No. 2, 47  
(1971).
- 33.- Bartos O., Journal of Applied Physics, 35, No. 9, 2767  
(1964).
- 34.- Han C.D. Charles M., Transactions of the Society of  
Rheology, 15, No. 2, 371 (1971).
- 35.- Bagley E.B., Journal of Applied Physics, 28, No. 5,  
624 (1957).
- 36.- Kraus G., Rubber Chem. Tech., 38, No. 5, 1070 (1965).
- 37.- Beatty J.R., Studebaker M.L., Rubber Age, 107, No. 8,  
20 (1975).

- 38.- Brennan J.J. Jermyn T.E. Boonstra B.B.  
Journal of Appl. Polymer Sci., 8, 2687 (1964).
- 39.- Stickney P.B., Falb R.D., Rubber Chem. Tech. 37, No. 5  
1299 (1964).
- 40.- Boonstra B.B. Journal of Appl. Polymer Sci. 11, 389  
(1967).
- 41.- Sweitzer C.W., Burgess K.A., Lyon F.  
Rubber Chem. Tech. 709 (1961).
- 42.- McCabe C.C., en "Reinforcement of elastomers", pag. 225  
Wiley & Sons, N.Y. (1965).
- 43.- ASTM D 2230-73, Annual Book of Standards, Part 37  
July (1975).

## NOMECLATURA DEL DIAGRAMA DE FLUJO

---

M1 = degree of polynomials determined by least squares.  
N = number of different P -vs- Q data pairs for each L/R.  
M = number of different L/R.  
PSI = pressure data in {lb/in<sup>2</sup>}.  
P = pressure data in {dynes/cm<sup>2</sup>}  
Q = volumetric flow data in {cm<sup>3</sup>/seg}  
MK = number of curves of PSI -vs- L/R.  
R = radius of the different capillaries {cm}.  
LR = ratios of length/radius for the diff. capillaries {dimensionless}.  
Minigam = rounded log of minimum  $\gamma_n$ .  
Maxigam = rounded log of maximum  $\gamma_n$ .  
Ene = bagley correction.  
Slope = rabinowitsch correction.

Subroutine Minimos ( Y, X, A, N, M)

Y and X = data pairs

y in y axis  
x in x axis

A = coefficients for the curve  $\{Y = A_1 + A_2X + A_3X^2 + \dots\}$

N = number of data pairs, minus one  
N = 1 = number of data pairs.

M = degree of polynomial to be determined.

Data to be Read:

N, M, M1, MK, MINGAM, MAXIGAM

R (1), LR(J), J = 1, 2, ..., M.

PSI (I,J), Q (I,1(, J = 1,2, ..., M.

I = 1,2, ..., N.

READ  
DATOS

$N1 = N - 1$   
 $N2 = M - 1$   
 $N3 = MK - 1$   
 $M2 = M1 + 1$   
 $DELTA = (MAXIGAM - MINIGAM) / (MK - 1)$

$J = 1$   
 $J > M$   
 $J = J + 1$

$I = 1$   
 $I > M$   
 $I = I + 1$

$P(I, J) = PSI(I, J) * 68945.0$

$J = 1$   
 $J > M$   
 $J = J + 1$

$I = 1$   
 $I > M$   
 $I = I + 1$

$TAO(I, J) = P(I, J) / (2.0 * LR(J))$   
 $GAMA(I, J) = Q(I, J) / (0.7854 * R(J) * 3)$   
 $LØTAO(I, J) = ALOG10(TAO(I, J))$   
 $LØGAM(I, J) = ALOG10(GAMA(I, J))$

$J = 1$   
 $J > M$   
 $J = J + 1$

1

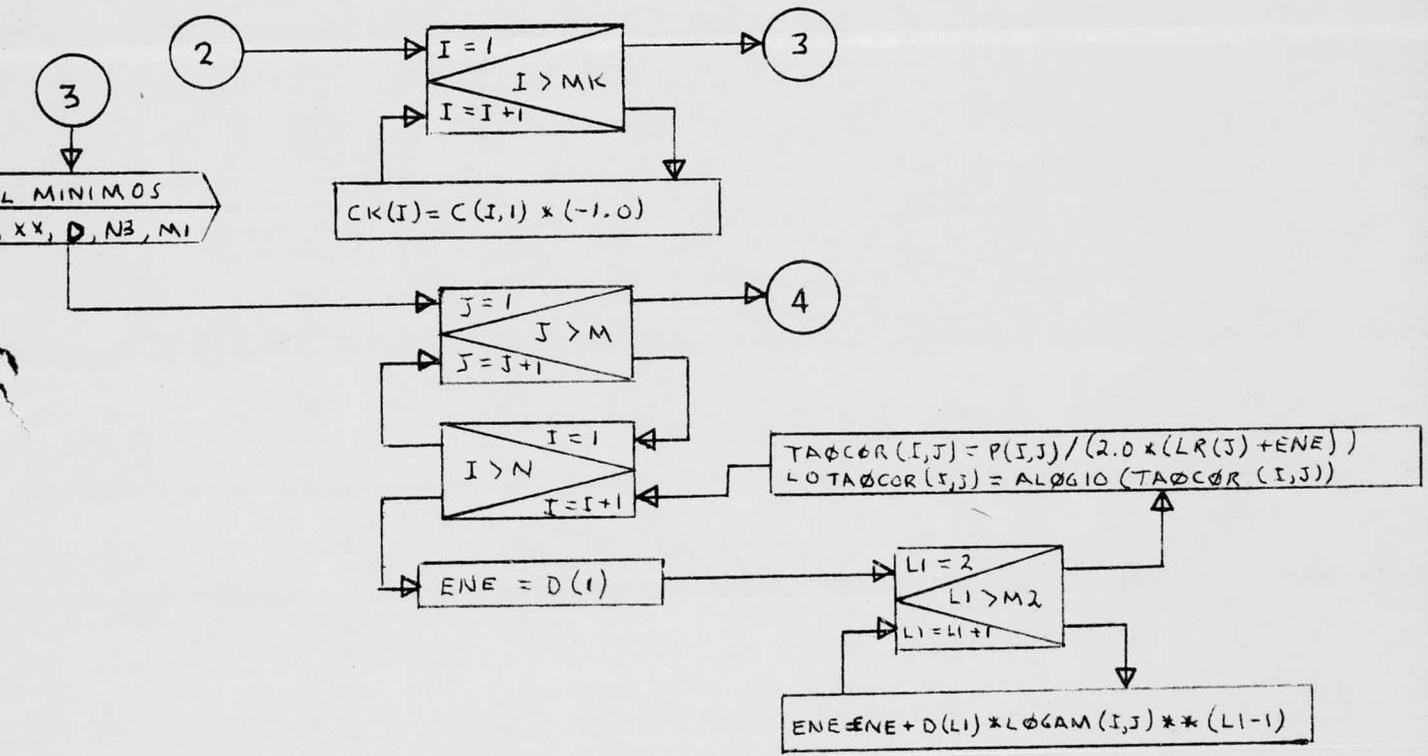
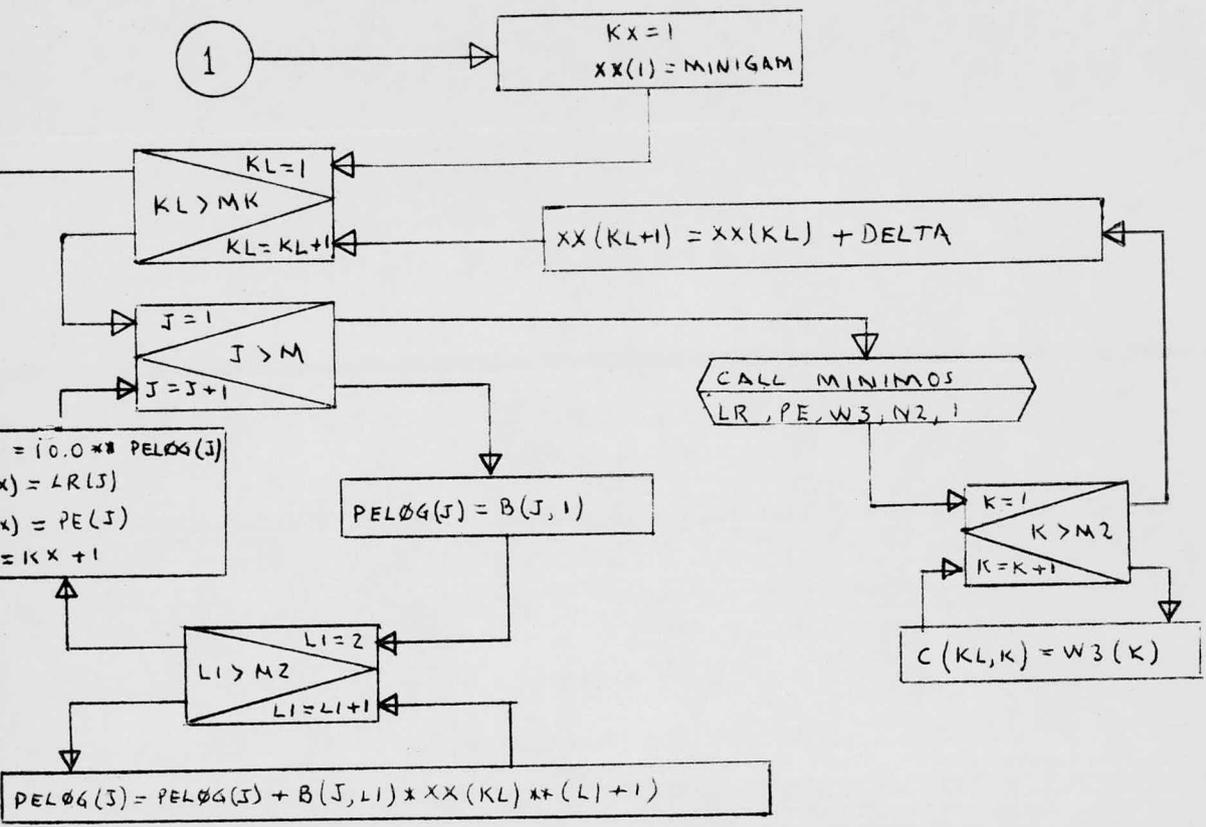
$K = 1$   
 $K > M2$   
 $K = K + 1$

$B(J, K) = W2(K)$

CALL MINIMOS  
 $YB, XB, W2, N1, I$

$I = 1$   
 $I > M$   
 $I = I + 1$

$YB(I) = ALOG10(PSI(I, J))$   
 $XB(I) = LØGAM(I, J)$



MN = M \* N  
K = 1

J = 1  
J > M  
J = J + 1

I = 1  
I > N  
I = I + 1

X4(K) = LØTAØØ(I, J)  
X3(K) = LØGAM(I, J)  
K = K + 1

CALL MINIMOS  
X4, X3, E, MN - 1, 1

K = 1

5

J = 1  
J > M  
J = J + 1

I = 1  
I > M  
I = I + 1

GAMCØR(I, J) = GAMA(I, 1) \* ((3.0 \* SLOPE + 1.0) / 4.0 \* SLOPE)  
LØGAMCØ(I, J) = ALØG10(GAMCØR(I, J))  
VIS(I, J) = TAØØØ(I, J) / GAMA(I, J)  
LØVIS(I, J) = ALØG10(VIS(I, J))  
K = K + 1

L1 = 2  
L1 > M1  
L1 = L1 + 1

SLOPE = E(2)

H = L1  
SLOPE = SLOPE + H \* E(L1 + 1) \* X3(K) \*\* (L1 - 1)

CALL MINIMOS  
X4, X5, F, MN - 1, M1

CALL MINIMOS  
X6, X3, G, MN - 1, M1

CALL MINIMOS  
X5, X4, F1, MN - 1, M1

J = 1  
J > M  
J = J + 1

K = 1

5

I = 1  
I > N  
I = I + 1

X1(K) = ALØG10(PØI(I, J))  
X2(K) = LØTAØØ(I, J)  
X5(K) = LØGAMCØ(I, J)  
X6(K) = LØVIS(I, J)  
K = K + 1

WRITE  
RESULTADOS