

4 200



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

CRITERIOS REOLOGICOS PARA DETERMINAR LA  
MISCIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMERICAS

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN  
INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A

RODOLFO TELLEZ SCHMILL

MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1994



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

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

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

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

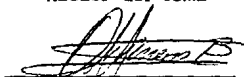
**Jurado Asignado**

**Presidente:** Dr. Sergio Trejo Martínez  
**Primer Vocal:** Dr. Rafael Herrera Nájera  
**Secretario:** Dra. Lourdes Vega  
**1er Suplente:** M. en C. Marco A. Uresti Maldonado  
**2do Suplente:** M. en C. Enrique Chávez

**Sitio en donde se desarrolló el tema:**

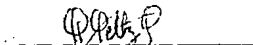
**Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad  
Nacional Autónoma de México.**

**Asesor del tema**



**Dr. Octavio Manero Brito**

**Sustentante**



**I.Q. Rodolfo Téllez Schmill**

Esta tesis esta dedicada a mis Padres y mis hermanos por haber tenido la paciencia para que yo realizara la Maestría.

No olvido a mi Tia Norma, a quien también le dedico esta tesis.

A Martha por su valioso apoyo y compañía.

Quiero agradecer al Dr. Octavio Manero por haber sido nuevamente el guía para que esta tesis se lograra.

Quiero agradecer al Ingeniero Alfredo Maciel por su participación en el desarrollo experimental de esta tesis.

**Indice:**

<b>1.- Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2.- Modelos Matemáticos</b>	<b>10</b>
2.1.- Modelo de Cogswell	10
2.2.- Ecuación de Mooney	20
<b>3.- Método Experimental</b>	<b>23</b>
3.1.- Viscosidad Cortante	25
3.2.- Viscosidad Extensional	32
3.3.- Confrontación de Resultados	33
<b>4.- Discusión de Resultados Experimentales</b>	<b>34</b>
4.1.- Viscosidad Cortante	34
4.2.- Viscosidad Extensional	43
<b>5.- Conclusiones</b>	<b>89</b>
<b>Apendice A</b>	<b>91</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>95</b>

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION:

Dentro del procesamiento de polímeros existe un problema que es el del mezclado. Como se sabe, al mezclar un polímero con un aditivo o con un colorante, la mezcla no es homogénea, sino que microscópicamente se ha observado que queda una matriz de polímero y dentro de ella existe el aditivo o el colorante disperso en la matriz en forma de partículas muy pequeñas. Estas mezclas nunca serán homogéneas, aunque a simple vista así lo parezcan.

Cuando se intenta mezclar dos polímeros, el polímero que se encuentra en mayor proporción es el que forma la matriz y el segundo queda finamente distribuido dentro de esta matriz, en forma de partículas muy pequeñas. Entre más homogénea sea la distribución y el tamaño de partícula más pequeño, mejor será la calidad de la mezcla entre ambos polímeros [5].

Para fines prácticos, se preparan mezclas en las que se intenta contar con las propiedades ponderadas de los polímeros que las componen. Un ejemplo de este tipo de mezclas es la del hule con poliestireno. El primero tiene una gran elasticidad y resistencia a la ruptura y el segundo es muy duro pero quebradizo. Se esperaba que la mezcla resultante fuese dura pero flexible, y que no fuese quebradiza. Al realizarse dicha mezcla se observó que no es compatible para ciertas proporciones de los polímeros que la componen. También se observó que la mezcla presenta desviaciones a las propiedades mecánicas ponderadas [ 3 ].

Se ha observado que copolímeros que contienen los mismos monómeros forman las mejores mezclas [ 2 y 4 ]. En el caso contrario de que esto no suceda, en ambos polímeros se agrega un compuesto compatibilizante, el cual puede ser de dos tipos: el primero, que sea un copolímero con monómeros semejantes a uno y otro copolímeros a mezclar; el segundo, que el compatibilizante reaccione químicamente con ambos copolímeros, lo cual implica que ambos se encuentren funcionalizados, es decir, que tengan partes



químicamente activas en sus cadenas [ 3 ].

La adición de compatibilizantes ha mostrado una mejoría en las propiedades de la mezcla, superando en algunas ocasiones las propiedades mecánicas promedio que se esperan de la mezcla [ 3 ]. Estos compatibilizantes reducen el tamaño de partícula del polímero disperso en la matriz y mejora su distribución. De hecho, no se puede esperar que las propiedades de la mezcla sean aditivas, sino que habrá desviaciones positivas o negativas de las propiedades esperadas. Por lo anterior, es aún muy complicado el establecer una regla de mezclado para poder predecir las propiedades mecánicas de la mezcla con cierta precisión, y únicamente se debe de esperar contar con los resultados experimentales para un sistema en particular.

Se han preparado varias mezclas compatibles entre polímeros. Un ejemplo de ellas [ 2 ], lo constituye la mezcla de hule de bromobutilo con Poli(Estireno-co-Anhidrido Maléico). A esta mezcla de un elastómero y un copolímero, ambos funcionalizados, se le agrega como compatibilizante, una hidroxilamina, la cual reacciona químicamente con ambos polímeros. La hidroxilamina es el dimetil-amino-etanol. El grupo hidroxilo reacciona con el grupo anhidrido maléico, formando un grupo carboxilo y un éster, y por otro lado el grupo amino rompe la unión del halógeno en el hule y forma un enlace covalente con el elastómero. Las reacciones químicas que se llevan a cabo entre los componentes de la mezcla polimérica se encuentran en la figura 1.1.

La mezcla tenía como fin el dispersar al poliestireno en la matriz de elastómero. Al agregar dicho compatibilizante se logró una buena dispersión del polímero y un tamaño muy pequeño de partículas. Cuando se presenta reacción química en la interfase de la mezcla polimérica, se nota un aumento en la viscosidad de la misma [ 19 ].

Debido a dichas desviaciones, se han propuesto una gran cantidad de reglas de mezclado [ 12 ] y teorías que intentan ex-

plicar las razones de estas desviaciones. Tales reglas dependen del grado de miscibilidad de los sistemas, proponiendo desde leyes de potencia hasta polinomios para ajustar curvas. Pero todas estas referencias correlacionan únicamente la viscosidad a velocidad de corte cero, y nadie hace un análisis dentro del intervalo donde se cumple la ley de potencia. Además, se ha estudiado muy poco la variación de la viscosidad extensional con la miscibilidad y la concentración para polímeros fundidos.

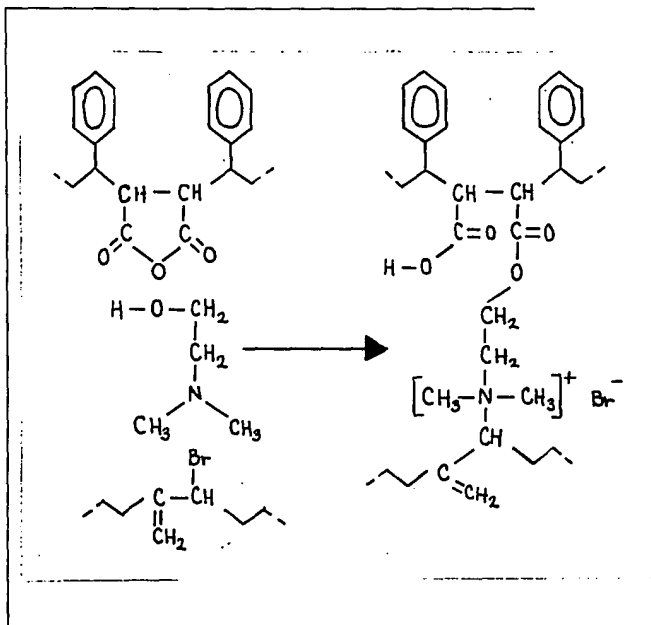


Figura 1.1., reacción química entre SMA, hule e hidroxiamina

En la figura anterior, la molécula que se encuentra en la parte superior de los reactivos es el SMA, la siguiente es la hidroxiamina y la inferior es el hule de bromobutilo.

Se han observado desviaciones positivas de la regla logarítmica cuando sucede una reacción química entre los componentes de una mezcla polimérica [20]. Cuando se tiene una fase dispersa, la reacción química se llevará en la interfase y la viscosidad de la mezcla será mayor a la que se predice con la regla logarítmica.

Los métodos que se han desarrollado para caracterizar mezclas se basan en:

- A) Pruebas mecánicas; tales como la resistencia al impacto, a la tensión, etc.. Se ha observado que las propiedades mecánicas de las mezclas no siguen un comportamiento aditivo, considerado como un comportamiento ideal, es decir, que la mezcla no tiene las propiedades mecánicas ponderadas de cada uno de sus componentes [ 4 ]. De hecho, se obtiene en algunos casos una mejora en las propiedades mecánicas, teniéndose también desviaciones positivas o negativas del comportamiento ideal. Por ejemplo, cuando se tienen piezas de mezclas poliméricas inmiscibles, su resistencia a la ruptura es muy pequeña comparada con la de sus componentes puros, debido a la presencia de fuerzas repulsivas interfaciales [ 18 ].
- B) Pruebas en microscopio electrónico para observar el tamaño de partícula y su distribución. El polímero que se encuentra en menor proporción forma gotas, las cuales se encuentran dispersas en la matriz polimérica del componente que se encuentra en mayor proporción. Si la fase dispersa se encuentra muy bien distribuida y su tamaño de partícula es pequeño. Este tamaño de partícula determinados con microscopio electrónico de  $1 \mu\text{m}$  hasta  $5 \mu\text{m}$  [ 2 , 3 , 18 y 20 ] comparado con las mezclas inmiscibles que se encuentra entre las  $5 \mu\text{m}$  a  $10 \mu\text{m}$ . Lo anterior se considera como un criterio de buen mezclado entre los polímeros.
- C) Criterios termodinámicos que establecen, mediante ciertas reglas de mezclado, que para que una mezcla de polímeros se lleve a cabo el calor de mezclado debe ser negativo, es decir una mezcla exotérmica [ 1 ]. Lo anterior implica que se for--

man enlaces intermoleculares, y en la formación de éstos enlaces se libera energía del sistema, por ello es exotérmico el mezclado. Además, se han propuesto modelos en donde se involucran calores de mezclado [ 11 y 12 ].

En el Apéndice A se encuentra un resumen de los métodos más comunes para determinar la miscibilidad de mezclas poliméricas.

El objetivo de la tesis es el de mostrar que las propiedades reológicas se ven altamente influenciadas por la naturaleza de los polímeros y por la proporción de los mismos en la mezcla. Se puede pensar que tales propiedades, como son la viscosidad constante y la extensional, varían como la regla logarítmica con la concentración, pero como se ha demostrado [ 9 ,10, 11, 12 y 13 ] la regla logarítmica no se cumple para cierto tipo de sistemas.

La regla logarítmica es una ecuación para predecir la viscosidad de una mezcla de fluidos. Esta regla tiene la siguiente forma:

$$\log \eta_M = \sum_i x_i \log \eta_i$$

en donde  $\eta_M$  es la viscosidad de la mezcla,  $\eta_i$  y  $x_i$  la viscosidad y fracción masa de cada componente de la mezcla. En un diagrama  $\log \eta_M$  vs.  $x_i$ , la regla logarítmica describirá una línea recta. Lo cual se considera como un comportamiento ideal de la viscosidad de la mezcla con respecto a la composición de la misma.

Se ha demostrado experimentalmente que existen desviaciones positivas y negativas con respecto a la regla logarítmica de mezclado, como sucede con las propiedades de mezclas en el estudio de equilibrio de fases en termodinámica. Estas desviaciones se deben principalmente a la naturaleza de las cadenas poliméricas [ 11 y 13 ], esto es, si existen fuerzas repulsivas habrá desviaciones negativas y si existen atracciones habrá desviaciones positivas. La adición de un compatibilizante implica una dismi-

nución de las desviaciones positivas y negativas [ 13 ]. Por ejemplo, para una mezcla de polietilenos LLDPE/LDPE (polietileno lineal de baja densidad / polietileno de baja densidad) se presentan desviaciones positivas [10] para la viscosidad (a velocidad de corte cero) con respecto a el porcentaje en peso de uno de los componentes. Con lo anterior se encontró que para polímeros con atracciones moleculares de sus cadenas, se tendrán desviaciones positivas.

En el caso de copolímeros, las atracciones moleculares se llevarán a cabo entre aquellos que compartan un mismo monómero, o en aquellos con monómeros distintos pero que puedan formar enlaces moleculares; como por ejemplo, puentes de hidrógeno.

Otra contribución en el comportamiento de la viscosidad de las mezclas es la morfología de éstas, y cómo esta morfología afecta el patrón de flujo. Cuando la fase dispersa se encuentra en forma de gotas en la matriz polimérica, se presentan fuertes interacciones entre las gotas y una generación de esfuerzos, entonces se tendrán desviaciones positivas con respecto a la regla logarítmica [ 9 , 10 , 11 , 13 y 20 ]. También se registrará un aumento en la viscosidad de la mezcla, cuando los componentes de la misma se encuentren íntimamente mezclados [ 20 ]. Los esfuerzos aparentes en el interior de la mezcla crecerán proporcionalmente con el tamaño o concentración de las gotas de la fase dispersa [ 9 y 20 ].

Cuando en la morfología de la mezcla las fases forman capas, entonces se tendrán desviaciones negativas de la regla logarítmica debido a que se presenta un deslizamiento entre estas capas, y los esfuerzos dentro de la mezcla son menores comparados con los que se presentan en una mezcla con morfología de gotas dispersas [ 9 ]. Los cambios de morfología se pueden lograr cuando se lleva a cabo el procesamiento de la mezcla, ya que depende primordialmente del tiempo de procesamiento [ 18 ]. El deslizamiento de las capas también se presentará en la pared del capilar.

Lo que se quiere lograr con este trabajo de tesis es tener en esta ocasión un criterio reológico para saber si una mezcla de polímeros es compatible o no.

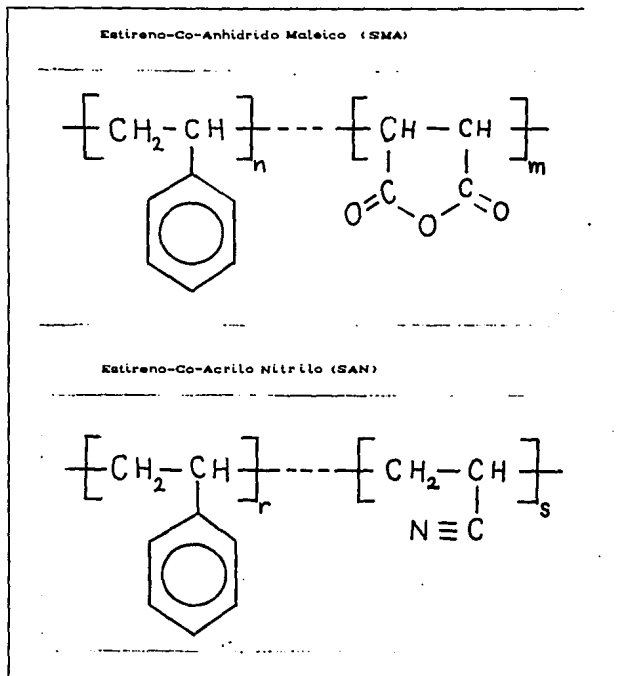


Figura 1.2., cadenas de SAN Y SMA.

Las mezclas poliméricas que se han logrado obtener, dependen mucho de la naturaleza estructural de las cadenas. Se puede tener mucha certeza de que dos polímeros son miscibles si ambos tienen algo en común en sus cadenas; por ejemplo, dos copolímeros que comparten un mismo monómero. Éste es el caso de los sis-

temas estudiados en esta tesis, el SAN y el SMA (copolímeros de estireno con acrílico nitrilo y con anhídrido maléico). Ambos copolímeros tienen un monómero en común, que es el estireno (Figura 1.2.).

Existe una ventana de miscibilidad entre el SAN y SMA, la cual se encuentra cercana a la proporción 1:1 en el porcentaje de grupos anhídrido maléico y acrílico nitrilo [ 1 y 4 ]. Cabe mencionar que el SMA se ha empleado como compatibilizante para la mezcla de Nylon-6 y SAN, lo que significó para la mezcla una gran resistencia al impacto y a la tensión, ya que trabaja como surfactante disminuyendo la tensión interfasial, lo cual permite la transmisión de esfuerzos dentro del sistema [ 18 ].

Se tiene por seguro que este sistema es miscible cuando los porcentajes en peso de los grupos acrílico nitrilo y anhídrido maléico en ambos copolímeros coincide. De hecho, se ha encontrado que el volumen en exceso de la mezcla es negativo [ 4 ], lo cual indica una gran interacción molecular, que es característica de sistemas miscibles polares y que puede influir en las propiedades reológicas. Se presentarán atracciones moleculares importantes, y que contribuirá a las desviaciones positivas a la regla logarítmica tanto para la viscosidad de corte como para la viscosidad extensional [ 14 ].

Los criterios reológicos se basarán en el análisis de la viscosidad cortante y la viscosidad extensional de un conjunto de mezclas poliméricas de SAN y SMA, que son parcialmente miscibles y poco miscibles. El término de parcialmente miscibles se aplica a la mezcla de polímeros que no se considera totalmente miscible y tampoco se considera totalmente inmiscible, ya que esta mezcla tiene un porcentaje de grupos acrílico-nitrilo y anhídrido-maléico muy semejante (30% de grupos acrílico-nitrilo y 25% de grupos anhídrido-maléico) [ 1 ]. El criterio de miscibilidad está determinado por el porcentaje de grupos acrílico-nitrilo y anhídrido-maléico, como se mencionó anteriormente. Se quiere saber con este trabajo de tesis si habrá algún tipo de desviación, ya

sea positiva o negativa, de la regla logaritmica en el intervalo de velocidades de deformación cortante y extensional en donde se cumple con la ley de la potencia. Para todo lo anterior, se determinarán experimentalmente los parámetros de la ley de potencia de la viscosidad cortante ( $n$  y  $K$ ) y extensional ( $t$  y  $D$ ) con respecto a la concentración para cada una de las mezclas. La regla de mezclado logaritmica que se analizará en este caso para ambas viscosidades es la siguiente:

$$K_M = x_1 K_1 + x_2 K_2 \quad \text{para la viscosidad de corte}$$

$$t_M = x_1 t_1 + x_2 t_2 \quad \text{para la viscosidad extensional}$$

Para el caso de la viscosidad cortante se le dará énfasis a la corrección de deslizamiento de Mooney, y el efecto de la concentración de polímeros y el grado de miscibilidad sobre el deslizamiento. También se demostrará que el efecto del deslizamiento en los datos experimentales reológicos dependerá del patrón de flujo que presenten los sistemas.

En el caso de la determinación de la viscosidad extensional, se probarán los modelos matemáticos de Cogswell y de Binding, además de las diferencias y similitudes que presenten.

En el siguiente capítulo se presenta la deducción del modelo matemático de Cogswell para la determinación de la viscosidad extensional. Posteriormente al capítulo mencionado se da detalladamente el método experimental.



## MODELOS MATEMATICOS

## 2.1. MODELO DE COGSWELL:

A continuación se presenta el primer análisis matemático que se tiene para predecir la viscosidad extensional en un flujo convergente realizado por Cogswell en 1972. El flujo convergente tiene como característica principal el que se presenta corte y extensión simultáneamente, lo cual sucede en la inyección de plástico en moldes. Fue el primer análisis que se obtuvo para poder predecir la viscosidad extensional empleando los datos de presión y flujo volumétrico y los parámetros de ley de potencia del fluido. A comparación del análisis de Binding hecho en 1986, no supone una ley de potencia para la viscosidad extensional, pero sí da una expresión para estimar un valor de la velocidad de deformación extensional ( $\dot{\epsilon}$ ). La ley de potencia para la viscosidad extensional es la siguiente:

$$\eta_E = \zeta \dot{\epsilon}^{t-1}$$

en donde " $\eta_E$ " es la viscosidad extensional, " $\dot{\epsilon}$ " es la velocidad de deformación extensional y " $\zeta$ " y " $t$ " son los parámetros de la ley de potencia.

Cabe mencionar también que este trabajo de Cogswell tiene como objetivo el predecir las caídas de presión debido a los esfuerzos extensionales que se presentan en flujos convergentes. En su artículo menciona dos tipos de geometrías; cilíndrica y plana, para las cuales, con los datos de viscosidad extensional, se pueden predecir las caídas de presión. Al igual que en el análisis de Binding, se supondrá un flujo isotérmico, despreciándose la disipación viscosa.

El análisis para un flujo convergente antes de la salida de una boquilla, el cual supone un cono truncado que converge más allá de la salida de la boquilla. Se supondrá geometría cilíndrica para el modelo, ver figura 2.1., además se supondrá que la dirección de flujo es paralela a la coordenada axial. En esta figura " $r$ " es la coordenada radial, " $z$ " la axial, " $\theta$ " el ángulo de convergencia del cono truncado,  $R_o$  y  $R_i$  los radios superior e

inferior del cono truncado. "L" es la altura total del cono truncado y  $\delta l$  es la diferencial de altura del cono.

En base a la figura 2.1., se establece que la variación del radio con respecto a la coordenada axial es lineal, tal como se establece en la ecuación 2.1.1..

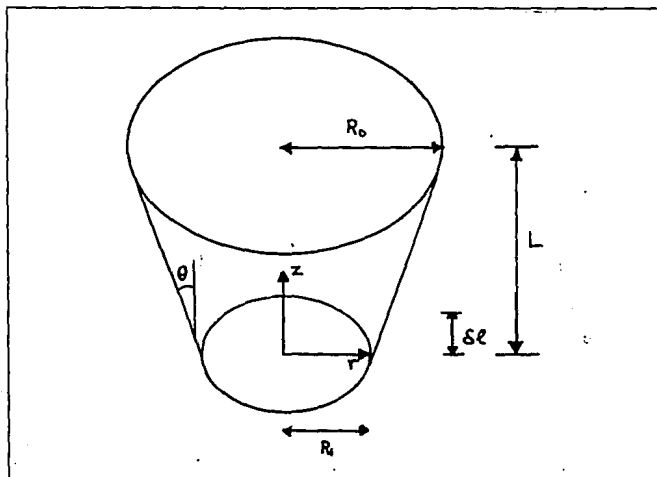


Figura 2.1., sistema de análisis de flujo convergente.

$$r = \frac{R_0 - R_1}{L} z + R_1 = R_0 + \tan(\theta) z \quad (2.1.1.)$$

Analizando una diferencial de volumen, descrito en la figura 2.2. se realizará un balance de fuerzas, involucrando el esfuerzo cortante y la diferencia de presión en el elemento de volumen.

Las fuerzas involucradas en el balance son (figura 2.2.):

$$\pi r^2 \delta P_c :$$

fuerza por presión, donde  $\delta P_c$  es la diferencial de presión en corte.

$$\tau_{rz} dA \cos(\theta) :$$

proyección de los esfuerzos cortantes al centro de geometría (coordenada

axial).

$dA = 2 \pi r \delta l / \cos(\theta)$  : diferencial de área superficial del elemento diferencial de volumen.

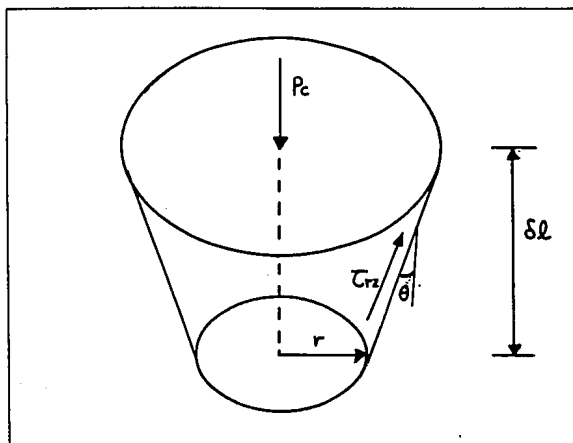


Figura 2.2., sistema de esfuerzos cortantes.

Realizando el balance de fuerzas:

$$\pi r^2 \delta P_c = 2 \pi r \delta l \sec(\theta) \tau_{rz} \cos(\theta) \quad (2.1.2.)$$

simplificando la ecuación 2.1.2.:

$$\frac{\delta P_c}{\delta l} = \frac{2 \tau_{rz}}{r} \quad (2.1.3.)$$

para integrar la ecuación anterior se emplean las siguientes expresiones, ya que se tiene un fluido que sigue la ley de la potencia:

$$\tau_{rz} = K \left[ \frac{4 Q}{\pi r^3} \right]^n \quad \text{y} \quad \delta l = \delta r \cot(\theta)$$

La primera expresión es para el esfuerzo cortante para flujo Poiseuille de un fluido no Newtoniano, en donde "Q" es el flujo volumétrico y "K" y "n" los parámetros de la ley de la potencia para la viscosidad cortante. La segunda se obtiene derivando la

ecuación 2.1.1..

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación (2.1.3.) e integrando de  $R_1$  hasta  $R_0$ , llegando a la siguiente expresión:

$$P_c = \frac{2 K}{3 n \tan(\theta)} \left( \frac{4 Q}{\pi R_1^3} \right)^n \left[ 1 - \left( \frac{R_1}{R_0} \right)^{3n} \right] \quad (2.1.4.)$$

$P_c$  entonces será la caída de presión del flujo convergente debido al flujo cortante. Para la caída de presión debida al flujo extensional, se tiene el mismo elemento diferencial de volumen, en el cual actúa un esfuerzo extensional promedio ( $\sigma_{EM}$ ), paralelo al eje de flujo (figura 2.3.). Este esfuerzo actuará a favor y en contra de la dirección de flujo, lo cual implica la deformación extensional del elemento de volumen.

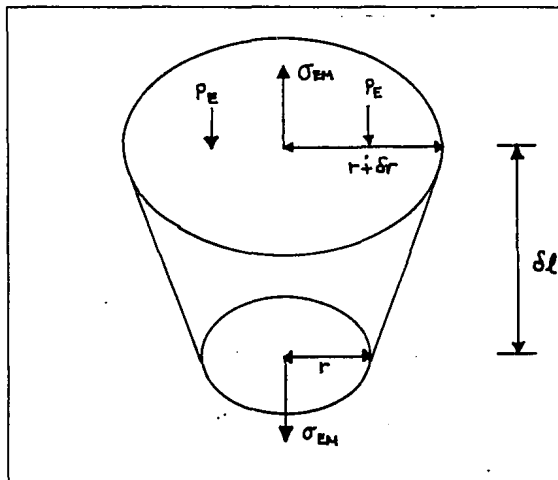


Figura 2.3., sistema de esfuerzos extensionales.

Para el balance de fuerzas se tiene lo siguiente:

$$\pi r^2 \delta P_E :$$

fuerza debida a la presión, en donde  $\delta P_E$  es la diferencial de presión en extensión.

$\sigma_{Em} [ \pi(r + \delta r)^2 - \pi r^2 ]$ : fuerza extensional a la entrada  
 menos la salida,  $\delta r$  es la diferencial de radio.

realizando el balance de fuerzas:

$$\pi r^2 \delta PE = \sigma_{Em} [ \pi(r + \delta r)^2 - \pi r^2 ] \quad (2.1.5.)$$

dedejando la diferencial de PE, despreciando los términos de segundo orden e integrando de  $R_1$  hasta  $R_0$ :

$$PE = \int_{R_1}^{R_0} \frac{2 \sigma_{Em}}{r} dr \quad (2.1.6.)$$

para poder integrar la ecuación anterior se requiere tener la expresión de la funcionalidad de  $\sigma_{Em}$  con la posición radial. Para lograr esto se realiza el siguiente análisis, suponiendo el siguiente sistema para la boquilla (figura 2.4.):

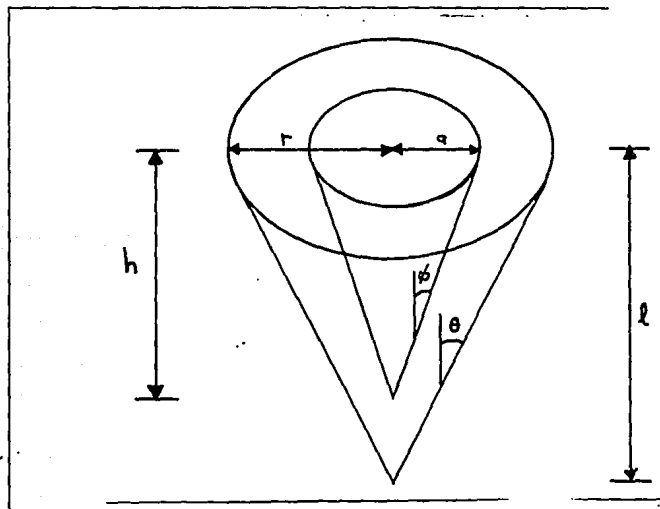


Figura 2.4., conos convergentes.

se supone una infinidad de flujos convergentes dentro de la boquilla, que formarán conos anulares, sus radios serán "a" y de longitud "h", el ángulo de convergencia es " $\phi$ ", en este caso las nuevas coordenadas cilíndricas serán la radial "a" y la axial "h". El fluido que converge en la boquilla es el que forma los conos anulares. Para tener una convergencia uniforme se tiene que:

$$r = l \tan(\theta) \quad \text{y} \quad a = h \tan(\phi)$$

para el caso extremo  $h = l$  entonces se tiene que:

$$\frac{a}{r} = \frac{\tan(\phi)}{\tan(\theta)} \quad \text{por lo tanto} \quad \frac{da}{a} = \frac{dh}{h}$$

la deformación extensional será en dirección de la coordenada "a", debido a el radio del cono varia en la dirección del flujo convergente. Empleando la definición de deformación extensional uniaxial de Hencky:

$$\epsilon_a = \ln(a/a_0) \quad (2.1.7.)$$

en la expresión anterior " $\epsilon_a$ " es la deformación extensional uniaxial y " $a_0$ " es el radio inicial del cono antes de ser deformado extensionalmente, éste se considera como una constante. Partiendo de la definición anterior, dentro de los ámulos internos de la boquilla:

$$\dot{\epsilon}_a = \frac{1}{a} \frac{d}{dt} a \quad (2.1.8.)$$

donde  $da/dt$  se puede relacionar con la velocidad axial dentro de la boquilla:

$$\frac{d}{dt} a = \frac{a}{r} \tan(\theta) U_a \quad (2.1.9.)$$

en donde  $U_a$  es la velocidad axial para un fluido de ley de la potencia:

$$U_a = \left[ \frac{3n+1}{n+1} \right] \frac{Q}{\pi r^2} \left[ 1 - \left( \frac{a}{r} \right)^{1+1/n} \right] \quad (2.1.10.)$$

en la ecuación anterior, Q es el flujo volumétrico en el cono. El esfuerzo extensional promedio se define como:

$$\sigma_{Em} = \eta_E \dot{\epsilon}_m \quad (2.1.11.)$$

y el esfuerzo extensional en los ámulos de la boquilla es:

$$\sigma_{Ea} = \eta_E \dot{\epsilon}_a \quad (2.1.12.)$$

para calcular el esfuerzo extensional promedio se emplea la siguiente expresión que involucra al esfuerzo extensional en los ámulos:

$$\sigma_{Em} \pi r^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^r \sigma_{Ea} a da d\theta = 2 \pi \int_0^r \eta_E \dot{\epsilon}_a a da \quad (2.1.13.)$$

Para poder integrar la ecuación 2.1.13, se sustituyen las ecuaciones 2.1.8., 2.1.9. y 2.1.10, realizando el álgebra correspondiente se obtiene:

$$\sigma_{Em} = 2 Q \eta_E \text{Tan}(\theta) / \pi r^3 \quad (2.1.14.)$$

El esfuerzo extensional máximo, se encuentra de la ecuación 2.1.10. cuando  $a = 0$ :

$$\sigma_{Emax} = \frac{2 Q \eta_E \text{Tan}(\theta)}{\pi r^3} \left[ \frac{3n+1}{n+1} \right] = \left[ \frac{3n+1}{n+1} \right] \sigma_{Em} \quad (2.1.15.)$$

Para obtener la caída de presión extensional se sustituye la ecuación 2.1.14. en 2.1.6., integrando se tiene:

$$P_E = \eta_E \frac{\text{Tan}(\theta)}{3} \left[ \frac{4 Q}{\pi R_1^3} \right] \left[ 1 - \left( \frac{R_1}{R_o} \right)^3 \right] = \frac{2}{3} \sigma_{ER1m} \left[ 1 - \left( \frac{R_1}{R_o} \right)^3 \right] \quad (2.1.16.)$$

en la ecuación anterior,  $\sigma_{ER1m}$  es el esfuerzo elongacional promedio en el radio de salida de la boquilla.

De la deducción de la ecuación 2.1.16. se encuentra que el esfuerzo extensional promedio se puede calcular:

$$\sigma_{ER1m} = \eta_E \frac{\text{Tan}(\theta)}{2} \left[ \frac{4 Q}{\pi R_1^3} \right] = \eta_E \frac{\text{Tan}(\theta)}{2} \gamma_{R1} \quad (2.1.17.)$$

Cogswell en su modelo matemático trata de representar la zona



de flujo convergente, que consiste en una clase de embudo cuyas paredes se ha observado experimentalmente son una curva suave para grandes velocidades de flujo. Binding en su análisis matemático encuentra dicha curva por medio de técnicas variacionales, Cogswell discretiza la zona con un número infinito de conos truncados de radios "r" y ángulos de convergencia " $\alpha_r$ " tales que la caída de presión es mínima [ 15 ]. Con lo anterior se calcula la caída de presión a la entrada de la boquilla  $P_0$  y ángulo de entrada  $\alpha_0$ .

Si se hace el siguiente cambio de variable:

$$\left( \frac{R_0}{R_1} \right)^3 = X$$

las ecuaciones de caída de presión 2.1.4. y 2.1.16. quedan como sigue:

$$P_c = \frac{2 \sigma_{cRo}}{3 n \tan(\alpha_0)} (1 - X^n) \quad (2.1.18.)$$

$$P_E = \frac{2}{3} \sigma_{ERom} (1 - X) = \eta_E \frac{\tan(\alpha_0)}{3} \dot{\gamma}_{Ro} (1 - X) \quad (2.1.19.)$$

en ambas ecuaciones los esfuerzos tanto cortante ( $\sigma_{cRo}$ ) como extensional ( $\sigma_{ERo}$ ) están evaluados en el radio de entrada. La caída de presión total es:

$$P_i = P_c + P_E =$$

$$\frac{2 \sigma_{cRo}}{3 n \tan(\alpha_0)} (1 - X^n) + \eta_E \frac{\tan(\alpha_0)}{3} \dot{\gamma}_{Ro} (1 - X) = \frac{a}{\tan(\alpha_0)} + \delta \tan(\alpha_0) \quad (2.1.20.)$$

para encontrar el valor de  $\alpha_0$  para el cual  $P_i$  es mínimo, se deriva la ecuación anterior con respecto a  $\tan(\alpha_0)$  y se obtiene:

$$\tan(\alpha_0) = (a/\delta)^{1/2} \quad (2.1.21.)$$

Sustituyendo la ecuación 2.1.21. en la ecuación 2.1.20., y rea-

lizando el álgebra correspondiente, se llega a lo siguiente:

$$P_1 = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{2}} \dot{\gamma}_{R_0} \left[ \frac{\eta_c \eta_E}{n} \right]^{1/2} [(1 - X^n)(1 - X)]^{1/2} \quad (2.1.22.)$$

en donde

$$\dot{\gamma}_{R_0} = \frac{4Q}{\pi R_0^3}$$

Para continuar con la discretización del flujo convergente, se supone un nuevo cono truncado de radios  $R_1$  y  $R_2$ , para el cual  $X = (R_1/R_2)^3$ , y con un ángulo de convergencia  $\alpha_1$ ;  $P_2$  será la caída de presión en la boquilla. Nuevamente se plantea una ecuación similar a la ecuación 2.1.20. para  $P_2$ , y los valores correspondiente de  $a$  y  $\delta$  se encuentran en función del radio  $R_1$  para este caso. Se minimiza  $P_2$  con respecto a  $\alpha_2$  y se relaciona a  $P_1$  con  $P_2$ , a partir de lo siguiente:

$$\tau_{R_1} = K \dot{\gamma}_{R_1}^n = K X^n \dot{\gamma}_{R_0}^n = X^n \tau_{R_0}$$

relacionando los esfuerzos cortantes ( $\tau_{R_0}$  y  $\tau_{R_1}$ ), por medio del cociente de los radios del cono ( $X$ ), se puede también relacionar los valores de  $a$  y  $\delta$ :

$$a_{R_1} = X^n a_{R_0} \quad \text{y} \quad \delta_{R_1} = X \delta_{R_0}$$

sustituyendo lo anterior en la ecuación correspondiente de  $\tan(\alpha_1)$ , y realizando el álgebra se llega a lo siguiente:

$$P_2 = X^{(n+1)/2} P_1$$

de manera similar se supone otro cono truncado de radios  $R_2$  y  $R_3$ , con  $X = (R_2/R_3)^3$ , ángulo de convergencia  $\alpha_2$  y caída de presión  $P_3$ . Con el procedimiento anterior se llega a lo siguiente:

$$P_3 = X^{(n+1)/2} P_2 = (X^{(n+1)/2})^2 P_0$$

Si se continua hasta el  $i$ -ésimo cono truncado se tiene la siguiente relación:

$$P_i = X^{(n+1)/2} P_{i-1} = (X^{(n+1)/2})^2 P_{i-2} = (X^{(n+1)/2})^3 P_{i-3} =$$

$$\dots = (X^{(n+1)/2})^n P_0 \quad (2.1.23.)$$

En base a la ecuación 2.1.23. se propone una serie infinita de sumas para calcular la presión de entrada a la boquilla ( $P_0$ ):

$$P_0 = \lim_{X \rightarrow 1} \sum_{i=1}^{\infty} P_i = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n =$$

$$\frac{2}{3} \sqrt{2} \dot{\gamma}_{Ro} \left[ \frac{\eta_c \eta_E}{n} \right]^{1/2} [ (1 - X^n) (1 - X) ]^{1/2}$$

$$[ 1 + X^{(n+1)/2} + (X^{(n+1)/2})^2 + \dots + (X^{(n+1)/2})^{n-1} ] =$$

$$\frac{2}{3} \sqrt{2} \dot{\gamma}_{Ro} \left[ \frac{\eta_c \eta_E}{n} \right]^{1/2} \lim_{X \rightarrow 1} f(X) \quad (2.1.24.)$$

por medio de inducción matemática se puede demostrar que:

$$[ 1 + X^{(n+1)/2} + (X^{(n+1)/2})^2 + \dots + (X^{(n+1)/2})^{n-1} ] =$$

$$[ 1 - X^{(n+1)/2} ]^{-1} \quad (2.1.25.)$$

con la ecuación 2.1.25.  $f(X)$  queda transformada como sigue:

$$f(X) = [ (1 - X^n) (1 - X) ]^{1/2} [ 1 - X^{(n+1)/2} ]^{-1}$$

$$(2.1.26.)$$

para poder evaluar el límite de  $f(X)$  se realiza el siguiente cambio de variable:

$$1 - X = Z$$

y sustituyéndolo en 2.1.26., los términos exponenciales de  $X$  al sustituir  $Z$  se reemplazan por series de Taylor en las que se desprecian términos con órdenes de magnitud mayores a 2. Con todo lo anterior se tiene que:

$$f(X) \approx f(Z) = [(nZ) (Z)]^{1/2} [ (n+1) Z / 2 ]^{-1}$$

evaluando el límite:

$$\lim_{X \rightarrow 1} f(X) \approx \lim_{Z \rightarrow 0} f(Z) = \frac{2 n^{1/2}}{1 + n} \quad (2.1.27.)$$

por lo que la ecuación 2.1.24., que representa la caída de presión en la boquilla queda como sigue:

$$P_o = \frac{4 \sqrt{2}}{3 (n+1)} \dot{\gamma}_{Ro}^* (\eta_c \eta_E)^{1/2} \quad (2.1.28.)$$

Con la ecuación anterior se puede calcular la viscosidad extensional a partir de datos de viscosidad cortante y parámetros de flujo:

$$\eta_E = \frac{9 (n+1)^2}{32 \eta_c} (P_o / \dot{\gamma}_{Ro}^*)^2 \quad (2.1.29.)$$

también se obtiene una expresión para el ángulo de convergencia:

$$\tan(\alpha_o) = \sqrt{2 \eta_c / \eta_E} \quad (2.1.30.)$$

Para que la caída de presión sea mínima, las presiones de corte ( $P_c$ ) y extensional ( $P_E$ ) son iguales, por lo que al igualar las ecuaciones 2.1.18. y 2.1.19. y sustituir las ecuaciones 2.1.28. y 2.1.30. en la ecuación 2.1.14. se obtiene que el esfuerzo extensional promedio es:

$$\sigma_{Em} = \frac{3 (n+1)}{8 n^{1/2}} P_o \lim_{X \rightarrow 1} \left( \frac{1 - X^n}{1 - X} \right)^{1/2} = \frac{3}{8} (n+1) P_o \quad (2.1.31.)$$

finalmente, se puede predecir la velocidad de extensión ( $\epsilon$ ) evaluada en  $R_o$  partiendo de la siguiente definición conocida:

$$\epsilon_{Ro}^* = \frac{\sigma_{Em}}{\eta_E} = \frac{64 Q^2}{3 \pi^2 (n+1) P_o R_o^6} \eta_c \quad (2.1.32.)$$

Posteriormente, se confrontarán las predicciones de Cogswell con las de Binding, empleando las ecuaciones 2.1.29. y 2.1.32. para calcular la viscosidad extensional.

## 2.2. ECUACION DE MOONEY:

Esta ecuación es una extensión de la ecuación de Rabinowitch, la cual agrega el término de flujo volumétrico debido al desli-

zamiento. La ecuación de Rabinowitch se basa en el flujo volumétrico (Q) para un flujo Poiseuille, en donde:

$$Q = \frac{\pi}{4} R_0^3 \dot{\gamma}_v \quad (2.2.1.)$$

En donde  $R_0$  es el radio del tubo y  $\dot{\gamma}_v$  la velocidad de deformación cortante en la pared del tubo. La ecuación 2.2.1. tiene la siguiente forma para cambios muy pequeños en el radio:

$$Q = \frac{3 \pi}{4} \int_0^{R_0} \dot{\gamma} r^2 dr \quad (2.2.2.)$$

Sabiendo que el perfil de esfuerzos cortante para flujo Poiseuille tiene la siguiente forma:

$$\frac{\tau_{rz}}{\tau_v} = \frac{r}{R_0} \quad (2.2.3.)$$

En donde  $\tau_v$  es el esfuerzo cortante evaluado en  $R_0$ . Realizando el cambio de variable "r" por el esfuerzo cortante " $\tau_{rz}$ " y basándose en la ecuación 2.2.3., se tiene que:

$$Q = \frac{3 \pi}{4} \frac{R_0^3}{\tau_v^3} \int_0^{\tau_v} \dot{\gamma} \tau_{rz}^2 d\tau_{rz} \quad (2.2.4.)$$

Si se adiciona el término de flujo volumétrico debido al deslizamiento en la ecuación 2.2.4., se tiene la ecuación de Mooney:

$$Q = \pi R_0^2 V_r + \frac{3 \pi}{4} \frac{R_0^3}{\tau_v^3} \int_0^{\tau_v} \dot{\gamma} \tau_{rz}^2 d\tau_{rz} \quad (2.2.5.)$$

en donde  $V_r$  es la velocidad de deslizamiento en las paredes del capilar. Multiplicando la ecuación 2.2.5. por el siguiente factor:

$$\frac{4}{\pi R_0^3}$$

y transformando el radio  $R_0$  por el diámetro del capilar  $D_0$ , entonces se tendrá una ecuación en términos de velocidades de deformación de corte de la siguiente forma:

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{8 V_r}{D_o} + \dot{\gamma}_{\infty} \quad (2.2.6.)$$

En la ecuación 2.2.6.  $\dot{\gamma}_{ap}$  es la velocidad de deformación cortante aparente, y corresponde a la que se obtiene experimentalmente.  $\dot{\gamma}_{\infty}$  es la velocidad de deformación cortante libre de deslizamiento, que es la que se debe de tomar en cuenta para calcular la viscosidad cortante del fluido. El subíndice  $\infty$  significa que corresponde a un diámetro infinito, en donde la contribución en el flujo volumétrico por el deslizamiento del fluido en la pared es despreciable.

## METODO EXPERIMENTAL

Se sabe de la bibliografía que el grado de miscibilidad de una mezcla polimérica influye directamente en la morfología de la misma. Dicha morfología también influye en las propiedades reológicas de la mezcla. Los efectos del grado de miscibilidad de la mezcla polimérica en sus propiedades reológicas es lo que se estudiará en este trabajo de tesis. A continuación se describe la técnica experimental para determinar los parámetros de ley de potencia de la viscosidad de corte y extensional de las mezclas poliméricas empleadas.

Se trabajó con mezclas binarias; miscibles y parcialmente miscibles, a diferentes composiciones de copolímeros de estireno. Estos copolímeros fueron el poli (estireno-co-acrilo nitrilo) (SAN) y el poli (estireno-co-anhidrido maléico) (SMA). Para todas las mezclas utilizadas en esta tesis se empleó SMA con un 25% en peso de grupos anhidrido-maléico. Para las mezclas miscibles, el SAN tenía un 25% en peso de grupos acrilo-nitrilo. Para las mezclas parcialmente miscibles se empleó SAN con 30% en peso de grupos acrilo-nitrilo [ 1 ].

Para las pruebas experimentales se empleó una máquina universal de pruebas mecánicas marca INSTRON<sup>®</sup>, que se encuentra en el laboratorio de pruebas mecánicas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Esta máquina tiene un aditamento especial para realizar pruebas reológicas. Un esquema del sistema de pruebas se puede apreciar en la figura 3.1. El aditamento para reología consiste en un barril vertical; con un área de sección transversal de 0.7088 cm<sup>2</sup> y un diámetro de 3/8 in. El barril cuenta con resistencias eléctricas y un aislante, para su recubrimiento y con un sistema de control de temperatura. En la parte superior se encuentra un cabezal móvil, el cual se puede desplazar verticalmente a una velocidad constante en mm/min, que se determina en el panel de control de la máquina. Establecida la velocidad constante del cabezal, se puede determinar el flujo volumétrico y con éste la velocidad de deformación. En la parte inferior del barril se pueden colocar distintos tipos de boquillas, para cual-



quier tipo de determinaciones que se quieran hacer. Para determinar la viscosidad cortante se emplearon 5 distintos tubos capilares, de diferentes dimensiones ( $L_c/D_c$ ). Para determinar la viscosidad extensional se emplearon 5 orificios capilares, de diferentes diámetros ( $D_o$ ).

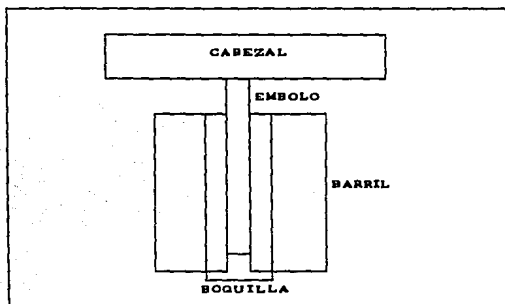


Figura 3.1., Esquema del sistema de pruebas

En el cabezal se encuentra una celda que mide la fuerza con la que fluye el polímero en kg. Con la fuerza y el área de la sección transversal del barril, se calcula la caída de presión. Esta celda se encuentra conectada a un émbolo, el cual aplica la fuerza para hacer fluir al polímero dentro del barril.

Dentro del barril se empaqueta el polímero, cuidando que no queden bolsas de aire atrapadas en el seno del plástico fundido. Para evitar dichas bolsas, se debe de empaquetar con fuerza el material. Se deben de esperar aproximadamente cinco minutos para asegurar que el plástico se encuentre totalmente fundido. Todas las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura constante de  $200^{\circ}\text{C}$  y se consideró que la disipación viscosa no incrementa la temperatura en el polímero al fluir.

A continuación se presenta el manejo de los datos experimentales para determinar la viscosidad cortante y la extensional.

### 3.1. VISCOSIDAD CORTANTE:

Las dimensiones de las boquillas que se emplearon se encuentran en la tabla 3.1.1.. Estas boquillas tienen un ángulo de entrada de 90°.

Capilar	Dc (in/cm)		Lc (in/cm)		Lc/Dc
1	0.048	0.1219	0.455	1.1557	9.4792
2	0.0502	0.1275	1.0009	2.5423	19.9383
3	0.045	0.1143	1.975	5.0165	43.8889
4	0.04	0.1016	2.0056	5.0942	50.14
5	0.0501	0.1273	3.0063	7.636	60.006
6	0.03	0.0762	2.0004	5.081	66.68

Tabla 3.1., Dimensiones de capilares

Los pasos seguidos para la metodología experimental fueron los siguientes:

- 1) Para obtener las velocidades del cabezal a partir de las velocidades de deformación cortante aparente de 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75 y 3, se empleó la siguiente fórmula, obtenida de la ecuación de velocidad de corte en una tubería:

$$U_b = 1354.6667 * \dot{\gamma}_{ap} D_c^3$$

en donde  $U_b$  es la velocidad del cabezal en mm/min,  $\dot{\gamma}_{ap}$  es la velocidad de deformación cortante aparente en  $s^{-1}$  y  $D_c$  es el diámetro del capilar en pulgadas. Los valores numéricos de la velocidad del cabezal para cada mezcla empleada en la tesis son los mismos.

- 2) Determinadas las velocidades del cabezal, se lleva a cabo la prueba después de que se haya fundido todo el polímero. La celda detectará la fuerza (F) con la que fluye el polímero a través del capilar a la velocidad establecida para el cabezal. Para encontrar la caída de presión en la prueba se divide el valor de la fuerza que aplica el cabezal; para que fluya el polímero en el barril y capilar, entre el área de la sección transversal del barril (0.7088 cm<sup>2</sup>) empleando la si-

guiente fórmula:

$$\Delta P = 13.8346 * 10^6 F$$

en donde  $\Delta P$  se encuentra en dinas/cm<sup>2</sup> y F en kg.

- 3) Calculado el  $\Delta P$  para todas las velocidades de cabezal en todas las boquillas, se toman seis juegos de datos para seis diferentes  $\dot{\gamma}_{ap}$ , para cada una de las boquillas. Con lo anterior se construyen las gráficas de  $\Delta p$  vs.  $L/R$  para la corrección de Bagley (e). El valor de "e" se obtiene en donde las curvas de la gráfica  $\Delta P$  vs.  $L/R$  cruzan con las abscisas (ver figura 3.2.), y se tendrá un valor para cada valor diferente de la velocidad de deformación cortante.

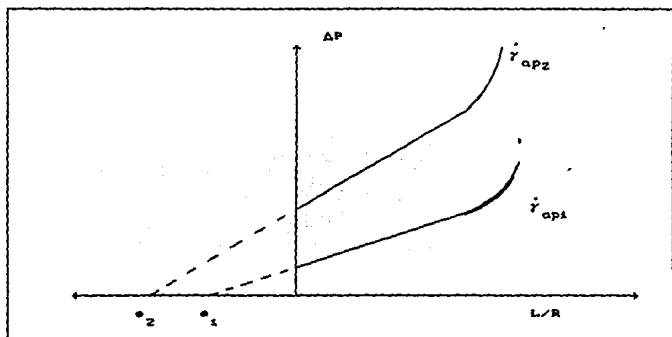


Figura 3.2., Gráfica  $\Delta P$  vs.  $L/R$  para corrección de Bagley

Los valores de "e" son extrapolaciones de la zona en donde la curva presenta una cierta linealidad, ya que se ha observado que; debido a efectos viscoelásticos y conforme aumenta el valor de  $L/R$ , se presenta un comportamiento altamente no lineal. Aunque las curvas de la corrección de Bagley no presenten un comportamiento lineal, los valores de "e" disminuyen conforme disminuye el valor de  $\dot{\gamma}_{ap}$ .

- 4) Con los valores de "e" para todas las boquillas a una determinada velocidad de deformación  $\dot{\gamma}_{ap}$ , se realiza una gráfica de e vs.  $\dot{\gamma}_{ap}$ , ver figura 3.3..

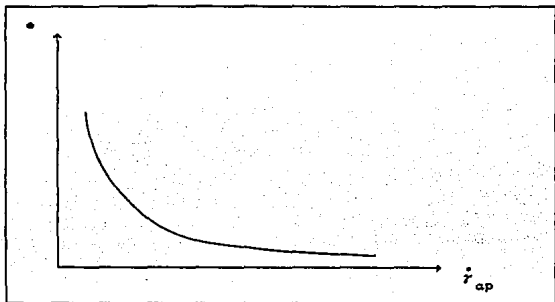


Figura 3.3., Variación de "e" con respecto a  $\dot{\gamma}_{ap}$ .

Se corrige el esfuerzo cortante en la pared ( $\tau_w$ ) con la siguiente ecuación:

$$\tau_w = \frac{\Delta P}{2(L/R + e)}$$

en donde  $\Delta P$  y  $\tau_w$  se encuentran en dinas/cm<sup>2</sup>.

- 5) Si al realizar la gráfica de  $\Delta P$  vs.  $L/R$ , los datos experimentales no describen una línea recta y presentan una marcada curvatura mientras aumentan el valor de  $L/R$ , entonces se debe de realizar la corrección por deslizamiento antes de realizar la corrección de Bagley. Dicha corrección consiste en analizar las curvas de  $\dot{\gamma}_{ap}$  vs.  $1/D_c$  (Figura 3.5.) a un esfuerzo cortante determinado, las cuales describen una línea recta.

La pendiente de las líneas rectas es la velocidad de deslizamiento:

$$\frac{d \dot{\gamma}_{ap}}{d(1/D_c)} = 8 V_r$$

donde  $V_r$  es la velocidad de deslizamiento del fluido en las paredes del capilar. La ordenada al origen de la línea recta es la velocidad de deformación cortante a diámetro de capilar infinito ( $\dot{\gamma}_\infty$ ), y este valor es la velocidad de deformación cortante real, libre de deslizamiento. Ambos valores corres-

ponden a un valor de esfuerzo cortante, por lo que se tendrán distintas rectas para distintos valores de esfuerzo cortante.

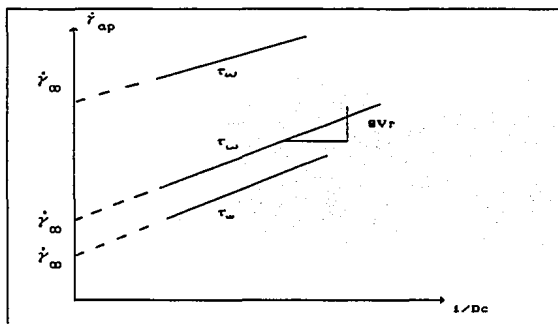


Figura 3.5., Gráfica para corrección por deslizamiento

- 6) Se construye una gráfica logarítmica de  $V_r$  vs.  $\tau_v$  (Figura 3.6.), demostrándose que sigue una ley de potencia, ya que describe una línea recta (en el mayor número de los casos).

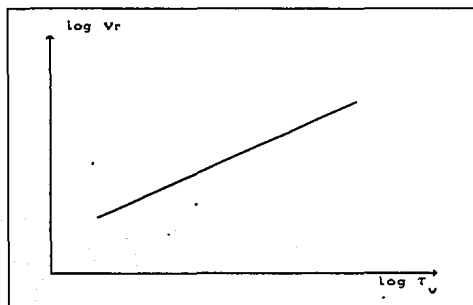


Figura 3.6., Variación de  $V_r$  con respecto a  $\tau_v$

- 7) Con los valores de  $\dot{\gamma}_{\infty}$  y de su correspondiente  $\tau_v$ , se realiza la corrección de Bagley para el esfuerzo cortante.

- 8) Con el esfuerzo cortante de la pared corregido, se encuentra la pendiente de la curva  $\log \tau_w$  vs.  $\log \dot{\gamma}_\infty$  (Figura 3.4.), y el inverso de esta pendiente resulta ser la corrección de Rabinowitsch (b).

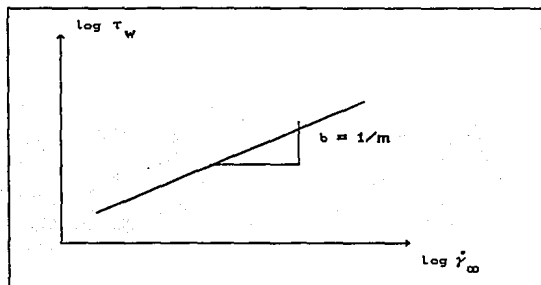


Figura 3.4. Gráfica para la corrección de Rabinowitsch

Con el valor de "b" se encuentra la velocidad de corte para un fluido no Newtoniano ( $\dot{\gamma}_r$ ):

$$\dot{\gamma}_r = \frac{b+3}{4} \dot{\gamma}_\infty$$

en donde  $\dot{\gamma}_\infty$  y  $\dot{\gamma}_r$  se encuentran en  $s^{-1}$ .

- 9) Se calcula la viscosidad ( $\eta_c$ ) cortante a partir de:

$$\eta_c = \tau_w / \dot{\gamma}_r$$

en donde  $\tau_w$  se encuentra en  $\text{dinas/cm}^2$ ,  $\dot{\gamma}_r$  en  $s^{-1}$  y  $\eta_c$  en Poises.

- 10) A partir de los datos de  $\tau_w$  y  $\dot{\gamma}_r$ , se obtienen los parámetros de la ley de potencia "n" y "K".

### 3.2. VISCOSIDAD EXTENSIONAL:

Para determinar la viscosidad extensional, se analizó el flujo convergente en un orificio capilar. Este orificio es una boqui--

lla que no tiene longitud, los diámetros de los orificios capilares que se emplearon en este trabajo de tesis se encuentran reportados en la tabla 3.2.. Con los datos de los cinco orificios capilares se determinaron los parámetros de la ley de potencia para la viscosidad extensional ( $t$  y  $D$ ), empleando dos modelos matemáticos para el manejo de los datos experimentales, el modelo de Cogswell y el modelo de Binding.

Orificio	Do (in / cm)	
1	0.02	0.0508
2	0.03	0.0762
3	0.04	0.1016
4	0.05	0.127
5	0.05017	0.1274

Tabla 3.2., Dimensiones de orificios

El dato experimental que se obtiene es únicamente la fuerza con la que se hace fluir al polímero a través de los orificios capilares, a una velocidad de cabezal constante.

Los siguientes tres primeros pasos se hacen en base al análisis de Binding, lo demás pasos se hacen en base al análisis de Cogswell. Al final de los análisis se hará una comparación de ambos métodos.

1) Las velocidades del cabezal se determinaron para valores de  $\log \dot{\gamma}_{Ro}$  de 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75 y 3; empleando la siguiente ecuación:

$$U_b = 762 * D_o \dot{\gamma}_{Ro}$$

$D_o$  se encuentra en pulgadas y  $U_b$  en mm/min.

$\dot{\gamma}_{Ro}$  es una velocidad de deformación cortante evaluada a la salida del orificio de la boquilla, donde  $R_o = D_o / 2$ . La definición de  $\dot{\gamma}_{Ro}$  se obtiene del análisis de Binding, y es la siguiente expresión:

$$\dot{\gamma}_{Ro} = \frac{3n + 1}{n} \frac{Q}{\pi R_o^3}$$

Para determinar la velocidad del cabezal, se supondrá  $n = 1$ ,

esto con el propósito de que para todas las mezclas estudiadas se tenga el mismo flujo volumétrico (Q), para un capilar determinado.

- 2) La fuerza registrada para cada velocidad del cabezal, se dividirá por el área de la sección transversal del barril, por medio de la siguiente ecuación para obtener la presión en exceso (P<sub>e</sub>):

$$P_e = 13.8346 \cdot 10^6 F$$

esta expresión es la misma a la mencionada anteriormente para calcular el ΔP.

- 3) Se construye una gráfica de log P<sub>e</sub> vs. log γ̇<sub>n0</sub>, (ver figura 3.6.). En la gráfica, los datos experimentales de cada uno de los orificios capilares tendrán una tendencia lineal, con una gran dispersión en los puntos. La pendiente de dicha línea recta representativa "m", tienen una relación directa con el índice de ley de la potencia extensional "t". La expresión es la siguiente:

$$t = \frac{m}{1 + n - m}$$

donde "m" es la pendiente de la línea recta, "n" y "t" son los índices de la ley de potencia cortante y extensional respectivamente.

Con la ordenada al origen de la línea recta "log b", se puede encontrar el valor del parámetro l con la siguiente expresión:

$$l = \frac{1}{t(3n+1)n^l K^l \text{Int}} \left[ \frac{3t^2(1+n)^2}{2(1+t)^2} 10^{\log b} \right]^{t+1}$$

K y l tendrán las mismas unidades, únicamente cambian los exponentes del tiempo. Int es una integral que se resuelve numéricamente, dicha integral es la siguiente:

$$\text{Int} = \int_0^1 \left| 2 - \frac{3n+1}{n} \phi^{1+t/n} \right|^{t+1} \phi d\phi$$



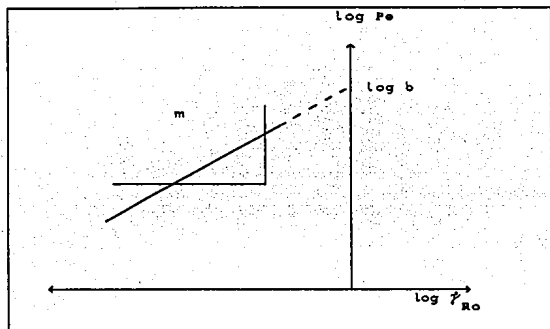


Figura 3.6. , Gráfica de  $\log Pe$  vs.  $\log \dot{\gamma}_{Ro}$

- 4) Para el análisis de Cogswell, la viscosidad extensional se calcula directamente con la ecuación 2.1.28., pero se sustituye la ley de potencia para un fluido no Newtoniano. Al realizar el álgebra, la ecuación para la viscosidad extensional queda como sigue:

$$\eta_E = \frac{9 (n + 1)^2 P_0^2}{32 K \dot{\gamma}_{Ro}^{n+2}}$$

en donde  $P_0$  es igual a  $P_e$ ,  $K$  es el parámetro de la ley de potencia de la viscosidad cortante, y  $\dot{\gamma}_{Ro}$  es la velocidad de deformación cortante en el orificio capilar:

$$\dot{\gamma}_{Ro} = 4 Q / \pi R_0^3$$

- 5) Se puede predecir la velocidad de extensión evaluada en  $R_0$  partiendo de la ecuación 2.1.31., nuevamente sustituyendo la definición de ley de la potencia:

$$\dot{\epsilon}_{Ro} = \frac{256 Q^3 K}{3 \pi^3 (n + 1) P_0 R_0^6}$$

- 6) Se realiza una gráfica de  $\log \eta_E$  vs.  $\log \dot{\epsilon}_{Ro}$ , ver figura 3.7.. De la gráfica se obtiene una línea recta, cuya pendiente-

te es  $t-1$ , y ordenada al origen  $l$ .

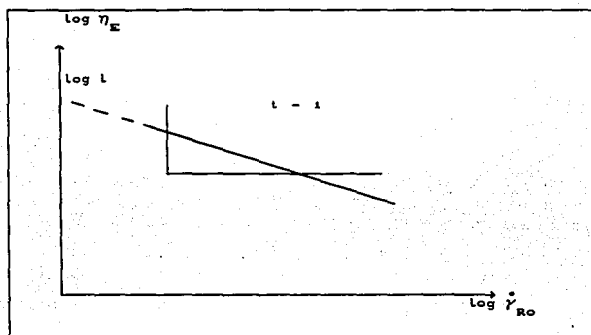


Figura 3.7. . Gráfica de  $\log \eta_E$  vs.  $\log \dot{\gamma}_{Ro}$

- 7) En la figura 3.7. se confrontarán los valores de la viscosidad extensional calculada por los modelos de Binding y de Cogswell. Con el valor de  $\dot{\epsilon}_{Ro}$  calculado en el punto 5 y los valores de los parámetros  $t$  y  $l$  predichos en el punto 3, se emplea la definición de la ley de la potencia para la viscosidad extensional:

$$\eta_E = l \dot{\epsilon}_{Ro}^{t-1}$$

### 3.3. CONFRONTACION DE RESULTADOS:

Se construirá una gráfica en donde se aprecien los índices de ley de la potencia para la viscosidad de corte y la extensional ( $n$  y  $t$ ) con respecto al porcentaje en peso de uno de los dos polímeros en la mezcla.

También se construirá una gráfica semilogarítmica donde se aprecie la variación de "K" y "l" con respecto al porcentaje en peso de alguno de los polímeros en la mezcla. Con ello se apreciarán las desviaciones a la regla logarítmica de adición de viscosidades.

## DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se analizan y discuten los resultados experimentales de cada uno de los polímeros estudiados.

#### 4.1. VISCOSIDAD CORTANTE:

Primeramente se observa la corrección de Bagley para todos las mezclas de polímeros miscibles ( figuras de la 4.1.1. hasta 4.1.6.). En tales figuras se observan líneas casi rectas, con una ligera curvatura para valores de  $L/R$  entre 100 y 140. Esta curvatura es notoria en todos los valores de velocidad de deformación cortante, desde  $1 \text{ s}^{-1}$  hasta  $1000 \text{ s}^{-1}$ , aunque en las figuras no se puede apreciar claramente. Para las mezclas de 10% y 15% de SMA, la curva para la rapidez de corte de  $1000 \text{ s}^{-1}$  es casi recta.

En el caso de la mezcla del 20%, se nota una muy marcada desviación de la linealidad, para velocidades de corte de  $100 \text{ s}^{-1}$  y  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Para la mezcla del 50% la desviación a la linealidad es muy marcada para todas las velocidades de corte. A pesar de la linealidad que se presenta para los valores de  $L/R$  que se encuentran entre 90 y 20, los valores de la corrección de Bagley ( $e$ ) son relativamente elevados. En general dichos valores de la corrección de Bagley tomaban valores entre 5 y 18, lo cual representan los siguientes porcentos de  $L/R$  de los capilares empleados:

Capilar	$L/R$	%
1	18.9583	26 - 95
2	39.8765	12 - 45
3	87.7778	6 - 20
4	100.28	5 - 18
5	120.012	4 - 15
6	133.36	4 - 14

Tabla 4. 1., Corrección de Bagley

La gran curvatura que presentan las curvas para las mezclas

del 20% y del 50% es debida a que se presenta un deslizamiento muy grande del polímero en las paredes del tubo capilar.

En el caso de las mezclas parcialmente miscibles (Figuras 4.1.7., 4.1.8. y 4.1.9.), se nota una curvatura muy marcada en las gráficas para la corrección de Bagley, obviamente para rapideces de deformación cortante altas. Se observa que la mezcla del 50% tiene una curvatura muy marcada, comparada con la de las demás mezclas. Como se mencionó con anterioridad para las mezclas miscibles, la causa de la curvatura tan grande de la corrección de Bagley para ésta mezcla se le atribuye un gran deslizamiento en las paredes del capilar. También se puede apreciar que a pesar de que se observe linealidad en la curva de  $\Delta P$  vs.  $L/R$ ; a valores de  $L/R$  entre 90 y 20, la corrección de Bagley ( $e$ ) es elevada, con valores semejantes a los anteriormente mencionados.

En conclusión, para ambos tipos de miscibilidad de polímeros, se puede pensar que se presenta deslizamiento en las paredes del capilar, siendo mayor éste para las mezclas cuyas concentraciones son cercanas al 50% en peso. Además se nota también que la corrección de Bagley ( $e$ ) presenta valores altos, como los mencionados anteriormente.

Al realizar el análisis de deslizamiento, la gráfica de  $\gamma_{ap}$  vs.  $1/D$  (Figuras de la 4.2.1. hasta 4.2.9.) tiene una pendiente muy pequeña y únicamente los datos de tres capilares pasan por la línea recta. Dichos capilares son los que tienen  $L/D$  de 43.8888, 50.01496 y 66.68, que presentan una longitud aproximadamente igual a 2 pulgadas. Esto ha sido analizado en varios trabajos publicados [ 7 y 8 ], en donde se emplean varios juegos de capilares de distintos  $L/D$ . Cada juego de capilares de un mismo  $L/D$  contiene capilares de distintos diámetros. Se ha observado que las curvas de  $\gamma_{ap}$  vs.  $1/D$  a un  $L/D$  constante, presentan valores mayores conforme aumenta la relación  $L/D$  [ 8 ]. Se puede observar en los datos experimentales que si se usan capilares de longitudes distintas no pasarán por la misma línea recta. De hecho,

entre mayor sea la longitud del capilar mayor será la velocidad de corte aparente ( $\gamma_{ap}$ ). Lo anterior se debe a que la capa de polímero que se desliza en las paredes del capilar, tendrá tiempo suficiente para desarrollarse, por lo que aumentará la velocidad de deslizamiento conforme avance dicha capa a lo largo del capilar. En las figuras de la 4.2.1. hasta la 4.2.9., se puede apreciar que el punto que corresponde a un  $1/D = 7.8583 \text{ cm}^{-1}$ ; capilar con la longitud más grande (3.0063 in), pasa por encima de la línea recta que forman los datos de los tres capilares con longitudes semejantes a 2 in.

Para el caso particular de las mezclas del 50%, se nota que la pendiente de estas curvas es más grande comparada con la de los otros sistemas (Figuras 4.2.6. y 4.2.9.), lo que significa que las mezclas del 50% presentan velocidades de deslizamiento en las paredes del capilar mayores. Por esto mismo, la curvatura en la corrección de Bagley es más grande para estas mezclas a comparación de las demás.

En la Figura 4.3. se tiene una gráfica comparativa de la velocidad de deslizamiento contra esfuerzo cortante ( $V_r$  vs.  $\tau_v$ ) para los polímeros miscibles. En dicha gráfica se aprecia que la velocidad de deslizamiento a esfuerzos cortantes altos aumenta con el porcentaje de SMA. Se nota que la curva para SAN puro queda por debajo de las curvas para los demás polímeros y la curva correspondiente a la mezcla polimérica del 50% es de las que presenta los valores de velocidad de deslizamiento relativamente más grandes que todas las demás mezclas junto con la mezcla del 15%.

La Figura 4.4. es una gráfica también comparativa de  $V_r$  vs.  $\tau_v$  para las mezclas miscibles y parcialmente miscibles del 5%, 10% y 50%. En esta figura se aprecia nuevamente que la curva de SAN puro queda por debajo de las demás, y que para los polímeros parcialmente miscibles las velocidades de deslizamiento son mayores que las de los miscibles, para valores grandes de esfuerzo cortante. De hecho, se nota claramente que la curva para el SAN

del 50% parcialmente miscible presenta valores de velocidad de deslizamiento mayor que las demás. Como sus velocidades de deslizamiento son mayores, entonces las curvas de la corrección de Bagley (Figuras 4.1.6., 4.1.7. y 4.1.9.), presentan una desviación de la linealidad muy marcada para las rapidezces de deformación cortante altas.

Las velocidades de deslizamiento de las mezclas poliméricas parcialmente miscibles, son debidas en cierta parte, a la morfología de la mezcla. La morfología de éstas mezclas es de forma de capas. Cada capa corresponde a un componente, y al fluir la mezcla, cada capa se desliza una sobre la otra. Esta morfología de capas es muy característica de mezclas poliméricas inmiscibles [ 10 ].

Para un esfuerzo cortante dado,  $\dot{\gamma}_{\infty}$  es la misma para todos los capilares, independientemente de las dimensiones que presenten. Por lo anterior, si en la gráfica de  $\dot{\gamma}_{ap}$  vs.  $1/D$ , a un esfuerzo cortante determinado, se traza una línea recta cuya ordenada al origen sea  $\dot{\gamma}_{\infty}$  y que pase por el punto correspondiente al capilar de mayor longitud, se tendrá una pendiente  $(8Vr)$  mayor comparada a la de los capilares de longitudes parecidas a 2 in, lo cual indica una velocidad de deslizamiento  $(Vr)$  mayor a la de los capilares que se acaban de mencionar. Lo anterior provoca que a grandes velocidades de deslizamiento, las rapidezces de corte son mayores para un esfuerzo cortante dado, comparada con las rapidezces de corte para capilares con menor longitud. Por lo anterior, para una rapidez de corte dada, el esfuerzo cortante será menor a comparación del esfuerzo para capilares de menor longitud, ver figura 4.12.

Por consiguiente, se tendrán caídas de presión  $(\Delta P)$  menores y al realizar la corrección de Bagley se notará una desviación muy grande de la linealidad, ver figura 4.13.

Por ejemplo, si se toma la mezcla miscible con 50% de SAN y 50% de SMA el esfuerzo cortante  $\tau_v = 3 \cdot 10^5$  dinas/cm<sup>2</sup>. La velocidad

de deslizamiento para los tres capilares con una longitud aproximada de 2 in es de al rededor de 0.4465 cm/s. y una  $\gamma_{\infty}$  de  $96.997s^{-1}$ . El capilar de longitud de 3 in presenta una velocidad de deslizamiento de aproximadamente 0.8449 cm/s, para el mismo  $\tau_w$  y misma  $\dot{\gamma}_{\infty}$ . Por lo anterior, en la gráfica de la corrección de Bagley (figura 4.1.6.), se nota una gran desviación de la linealidad, por las causas mencionadas en los dos párrafos anteriores.

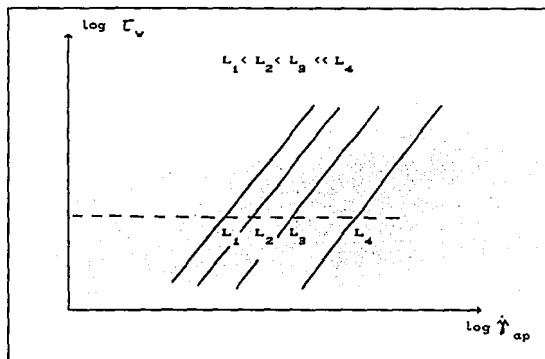


Figura 4.12 Esfuerzo cortante contra rapidez de corte.

En la bibliografía se encuentran estudios detallados de la morfología de las mezclas poliméricas [ 10 , 11 y 13 ], y se ha determinado que para mezclas inmiscibles la morfología que se presenta es del tipo de capas. Estas capas presentan deslizamiento no solamente entre ellas, sino con las paredes del tubo capilar [ 11 ], lo cual origina una desviación negativa a la regla logarítmica de la viscosidad de las mezcla. Más adelante se analizan los resultados de la viscosidad con respecto al tipo de mezcla y concentración de los polímeros empleados en ésta tesis.

Para el caso de las mezclas miscibles, la morfología que presentan éstas es la de gotas del componente que se encuentra en menor proporción dispersas en la matriz polimérica formada por



el componente que se encuentra en mayor proporción. Este tipo de morfología es típica de una mezcla miscible o compatibilizada de polímeros. En los estudios que se han encontrado en la bibliografía, se ha demostrado que cuando la mezcla es miscible, la fase dispersa se encuentra en forma de gotas [ 2 ]. Estas gotas tienen un tamaño muy pequeño (menor a  $5\mu\text{m}$ ) y se encuentran muy bien dispersas en la matriz. Tales gotas, por poseer un área superficial pequeña, no presentarán una interacción grande con las paredes del capilar, lo cual probablemente disminuye el deslizamiento. El caso de las mezclas del 50% es muy peculiar, debido a que se considera que ninguno de los componentes formará una fase dispersa y el otro será la matriz que la contenga.

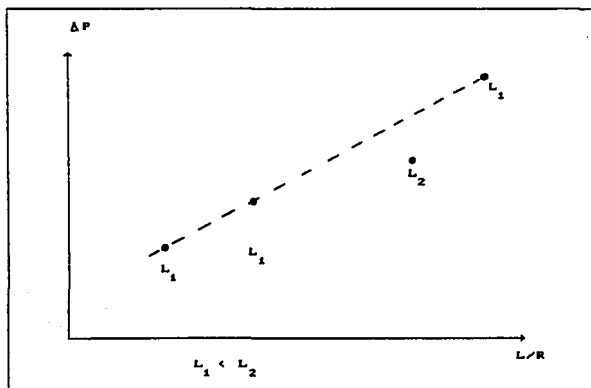


Figura 4.18 Corrección de Bagley

Con el análisis de deslizamiento se obtienen valores de la velocidad de deformación cortante corregidas y se realiza la corrección de Bagley, la cual genera líneas rectas y unos valores de "e" tan pequeños, que son prácticamente cero (figuras de la 4.5.1. hasta la 4.5.9.). Estos valores de "e" pequeños son debidos a que los capilares tienen una entrada de  $90^\circ$ , por lo que se van a presentar menores efectos de entrada.

En las Figuras de la 4.6. y la 4.7. se aprecia el esfuerzo cortante contra la rapidez de deformación cortante corregida ( $\tau_v$  vs.  $\dot{\gamma}_\infty$ ), para las mezclas poliméricas miscibles y parcialmente miscibles respectivamente. Con los valores de  $\tau_v$  y de  $\dot{\gamma}_\infty$  se obtienen los parámetros de ley de potencia (n y K).

En la tabla 4.1 se muestran los valores de los parámetros de ley de potencia (n y K) contra por ciento en peso de SMA (Tabla 4.1.). En base a esta tabla se construyen las Figuras 4.8. y 4.9

En dicha tabla y en las figuras MM significa Miscible y PM Parcialmente Miscible.

En la Figura 4.8. se observa que el índice de ley de potencia "n" para las mezclas miscibles (MM), disminuye al aumentar el porcentaje de SMA. Conforme se acerca a la pureza total de SMA el índice incrementa su valor de manera gradual. Esta disminución del valor del índice con la concentración es muy pequeña y no presenta grandes fluctuaciones, de hecho, la variación más grande se lleva a cabo a bajos porcentajes de SMA.

% SMA	n	K (Poise · s <sup>-1-n</sup> )
0	0.444538	197 301
5 MM	0.495824	168 456
10 MM	0.396453	212 557
15 MM	0.463746	381 554
20 MM	0.287881	549 026
50 MM	0.298354	895 120
5 PM	0.332843	367 507
10 PM	0.507016	193 476
50 PM	0.589254	98 557
100	0.481786	988 117

Tabla 4.2. Viscosidad cortante

Para el caso de las mezclas parcialmente miscibles, se observa que para porcentos bajos de SMA, hay una disminución muy marcada en el valor del índice "n" y éste mismo crece muy prontamen

te. Esto se nota claramente con el valor pequeño que presenta la mezcla del 5% y el cambio brusco de la mezcla del 10%. El crecimiento del valor del índice es pequeño para valores altos en el porcentaje de SMA y su variación es muy pequeña cuando se acerca al 100% de SMA. Se puede decir que el valor del índice para las mezclas parcialmente miscibles será mayor que el de las mezclas miscibles.

Para los valores de "K" (figura 4.9.), se nota un valor mínimo de "K" para la mezcla miscible con un porcentaje del 5% de SMA, y conforme aumenta el porcentaje de SMA las mezclas poliméricas van aumentando su viscosidad. Se aprecia que la diferencia numérica entre la mezcla parcialmente miscible del 50% y el SAN puro es de aproximadamente 98,744 unidades, o sea, el valor de "K" de la mezcla parcialmente miscible es el 50% del valor de SAN puro.

Para el caso de las mezclas parcialmente miscibles, el valor de "K" para la mezcla de 5% aumenta con respecto al SAN puro, y disminuye para el caso del 10%. Se nota que su variación sigue disminuyendo conforme aumenta el porcentaje de SMA en la mezcla, y en algún momento alcanzará un valor mínimo. Por lo anterior se puede decir que la viscosidad de las mezclas parcialmente miscibles es menor que la viscosidad de las miscibles.

En muchos trabajos realizados que se encuentran en la bibliografía [ 9, 10, 11, 13, 19 y 20 ], se ha determinado que la morfología de las mezclas poliméricas influye mucho en la viscosidad de las mismas. Cuando la morfología es del tipo de gotas dispersas, que corresponde al caso de mezclas miscibles, las viscosidades de las mezclas a distintas concentraciones, presentan desviaciones positivas de la regla logarítmica. De hecho se dice que las gotas generan esfuerzos, lo cual contribuye a un aumento de la viscosidad. En el caso de las mezclas miscibles de SAN y SMA, el SMA forma una fase dispersa dentro de la matriz de SAN. En un trabajo realizado por Utracki y Sammut [ 13 ], la mezcla de poliestireno (PS) y polietileno de baja densidad (LDPE), aunque no se consideran polímeros miscibles, ambos presentan en

sus mezclas desviaciones positivas a la regla a logaritmica, ya que la morfologia de la mezcla es de una fase dispersa de poli--estireno en forma de gotas,( ver figura 4.11).

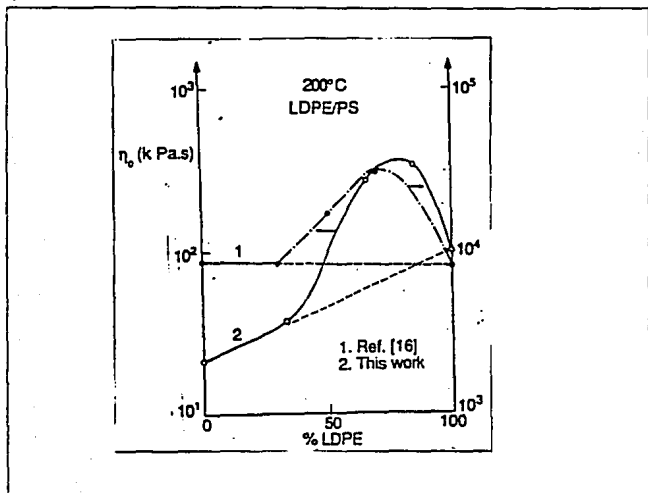


Figura 4.11. Sistema LDPE/PS

Se aprecia en la figura 4.9. que las desviaciones positivas a la regla logaritmica de las mezclas miscibles son evidentes. Tambien se puede pensar que parte de las desviaciones positivas son debidas a fuertes interacciones moleculares entre ambos polimeros. En las interfaces SAN-SMA y entre las gotas de SAN, se presentaran dichas interacciones.

La desviación positiva para la mezcla del 50% miscible presenta un valor numerico de "K" doble en magnitud que la estimada por la regla logaritmica lineal. Para el caso de la mezcla del 50% parcialmente miscible, el valor de "K" es una cuarta parte de la estimada por la regla logaritmica.

Utracki [ 10 y 11 ] ha mostrado en sus trabajos, que para el sistema de poliestireno (PS) y poli(metil metacrilato) (PMMA), considerado como inmisible, este presenta una morfología de capas que se deslizan unas sobre otras, lo cual genera desviaciones negativas a la regla logarítmica. Ver figuras 4.12. y 4.13..

Aunque el valor de "K" es muchas veces mayor al valor de la primera viscosidad Newtoniana o viscosidad a corte cero, se puede tomar como criterio reológico de miscibilidad de mezclas cuando se trabaja a altas rapidezces de deformación cortante. Todos los trabajos encontrados en la bibliografía se basan en la viscosidad a corte cero.

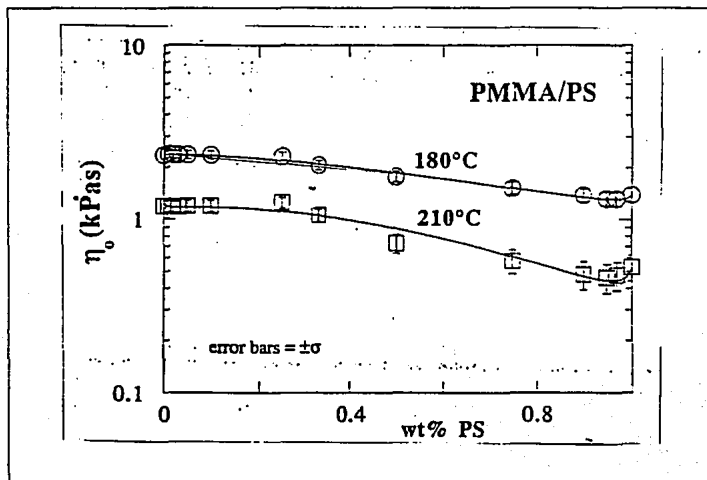


Figura 4.12. Sistema PMMA/PS

#### 4.2. VISCOSIDAD EXTENSIONAL.

En el caso de la viscosidad extensional, se observa que tanto

en el análisis de Cogswell como en el de Binding, la pendiente en la gráfica de viscosidad extensional contra rapidez de extensión ( $\eta_E$  vs.  $\dot{\epsilon}$ ) son las mismas en ambos modelos (Figuras de la 4.10.1. hasta la 4.10.9.), lo que difiere de ambos modelos es la ordenada al origen. La viscosidad extensional predicha por el modelo de Binding es menor que la predicha por el modelo de Cogswell, en escala logarítmica la viscosidad de Cogswell es 1.08 veces más grande que la predicha por Binding, pero en realidad la viscosidad de Cogswell es 3.5 veces más grande. Cabe mencionar que el modelo de Cogswell considera una viscosidad extensional "Newtoniana", lo cual lo diferencia del modelo de Binding que considera que la viscosidad sigue la ley de la potencia. Se debe de tomar en cuenta que el flujo convergente en la boquilla es un fuerte medio de deformación para una fase dispersa en forma de gotas [ 9 ].

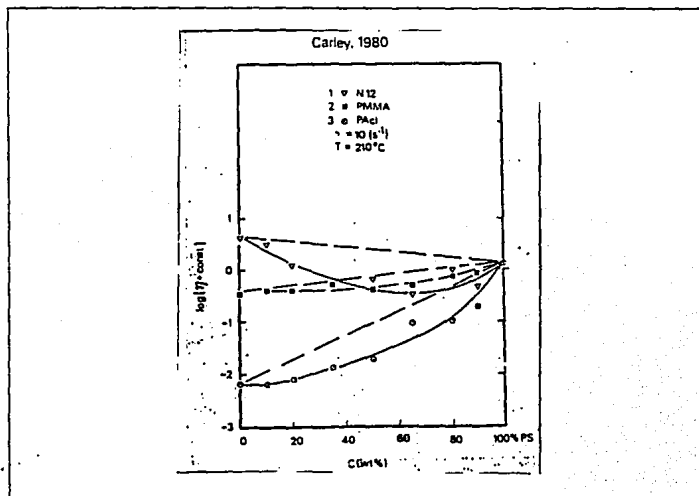


Figura 4.13. Sistema PMMA / N12

A continuación se presenta una tabla (Tabla 4.2.) que contiene los valores de los parámetros de ley de potencia de la viscosidad extensional ( $t$  y  $D$ ) para los distintos porcentos de SMA, tanto para las mezclas parcialmente miscibles como para las miscibles. Esta tabla se puede visualizar esquemáticamente en las Figuras 4.8. y 4.9., junto con los parámetros de la viscosidad cortante.

Para las mezclas miscibles, la variación del valor de " $t$ " con respecto al porcentaje de SMA presenta una disminución marcada hasta llegar al valor del 20% de SMA. Posteriormente se nota un incremento casi lineal del valor de " $t$ " con respecto al porcentaje de SMA.

% SMA	$t$	$D$ (Poise · s <sup>-1-t</sup> )
0	0.669619	2 126 673
5 MM	0.326644	4 357 005
10 MM	0.3076	4 770 920
15 MM	0.630615	8 194 856
20 MM	0.281121	7 548 761
50 MM	0.532187	11 587 685
5 PM	0.323047	5 291 237
10 PM	0.699387	1 340 418
50 PM	0.812354	857 781
100	0.921296	1 304 477

Tabla 4.3., Viscosidad extensional

Para las mezclas parcialmente miscibles, el comportamiento del valor de " $t$ " con respecto al porcentaje de SMA es parecido al caso del índice para la viscosidad cortante. El valor de " $t$ " para la mezcla del 5% de contenido de SMA es mucho menor que para el SAN puro, y repentinamente aumenta para la mezcla del 10%. Cuando se llega al 50% de contenido en SMA, este valor aumenta lentamente conforme aumenta el porcentaje de SMA. Por lo anterior se puede decir que los valores de " $t$ " para las mezclas parcialmente miscibles es un poco mayor que para las mezclas miscibles.

Para el caso del valor de " $\zeta$ " para las mezclas miscibles, éste aumenta marcadamente con el porcentaje de SMA, y muestra el valor experimental más grande con la mezcla del 50%. Se espera que al aumentar el porcentaje de SMA su valor disminuya hasta llegar al valor correspondiente del SMA puro.

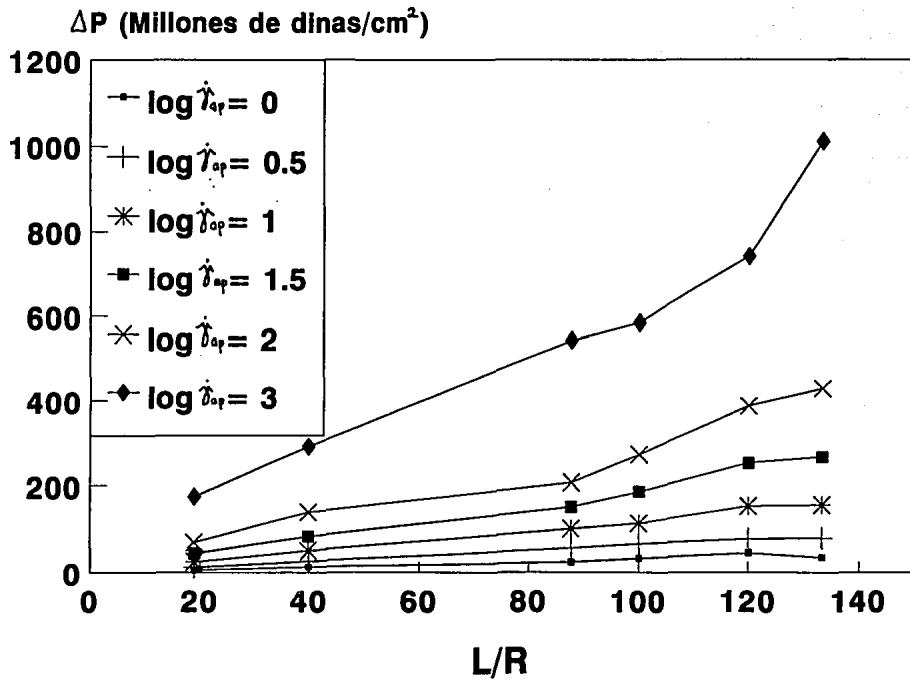
Para las mezclas parcialmente miscibles, el valor de " $\zeta$ " aumenta para el caso del 5% de SMA y disminuye marcadamente para el caso del 10% de SMA. Este valor sigue disminuyendo, hasta que para la mezcla del 50% se tiene el valor experimental más pequeño y la variación es muy pequeña hasta llegar al valor del SMA puro.

Para la mezcla miscible del 50% de ambos componentes, el valor de " $\zeta$ " es siete veces mayor que el predicho por la regla logarítmica. El valor de " $\zeta$ " de la regla logarítmica es dos veces mayor que el correspondiente para la mezcla del 50% parcialmente miscible. En este caso las diferencias son parecidas a lo que sucede con la viscosidad cortante, pero cuantitativamente difieren. Para ambos tipos de mezclas el valor de " $\zeta$ " depende mucho del valor de " $K$ ", por lo que las variaciones que presente éste último determinan las variaciones de " $\zeta$ ".

En un flujo convergente, las moléculas se encuentran bajo un campo de velocidad y de esfuerzos muy diferente al flujo unidireccional a través del tubo capilar, por lo anterior las interacciones moleculares se manifestarán mucho más en un flujo convergente que en un flujo unidireccional. Por lo anterior, cuantitativamente, para las mezclas miscibles, las desviaciones positivas de la regla logarítmica son muy grandes. Para el caso de las mezclas parcialmente miscibles, se puede pensar que las interacciones moleculares son menores, y la morfología de la mezcla es la que influye en la viscosidad extensional. Por lo anterior, se tienen desviaciones negativas con respecto a la regla logarítmica.

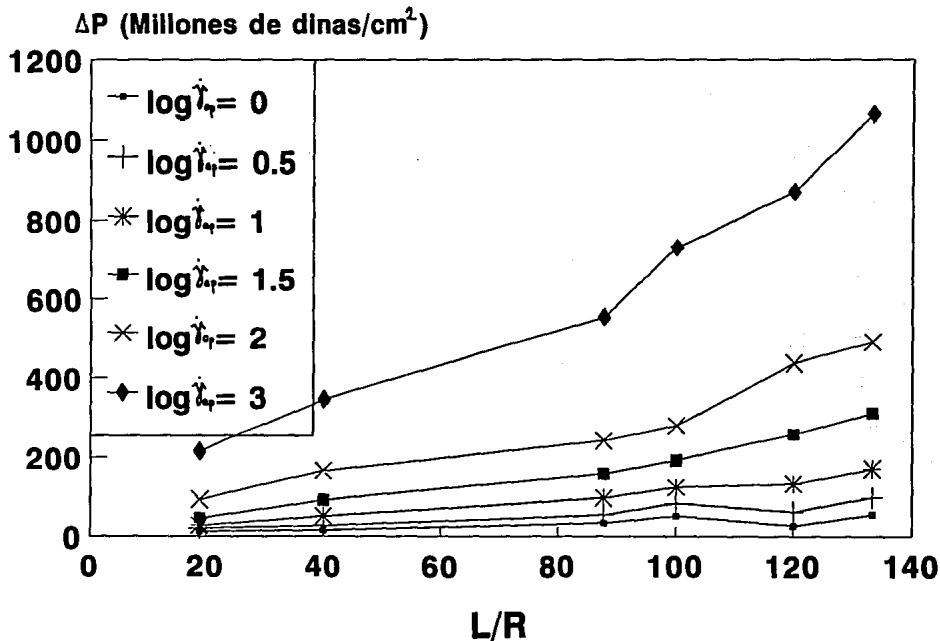


# SAN



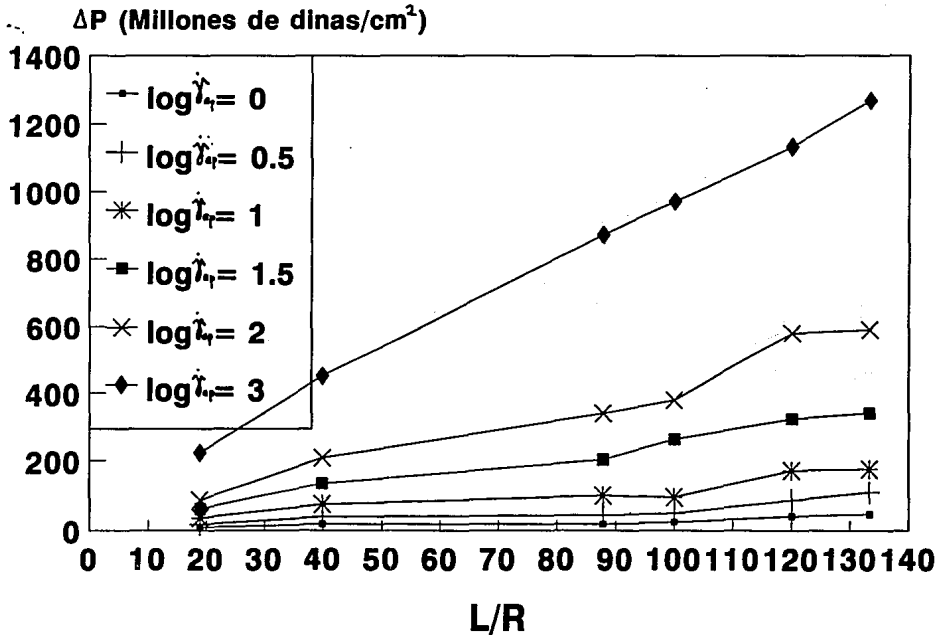
# SAN (95%) - SMA (5%)

Miscible



# SAN (90%) - SMA (10%)

Miscible



# SAN (85%) - SMA (15%)

Miscible

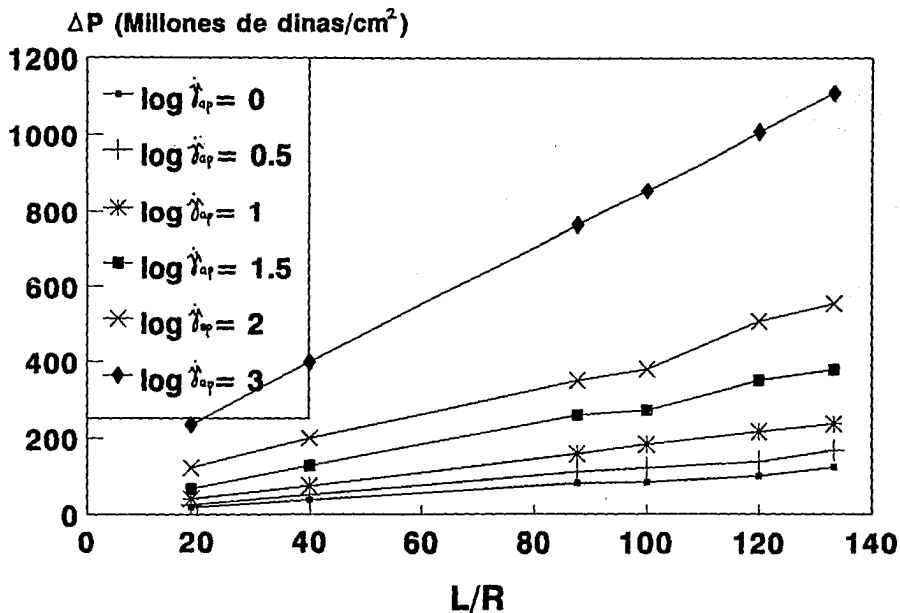
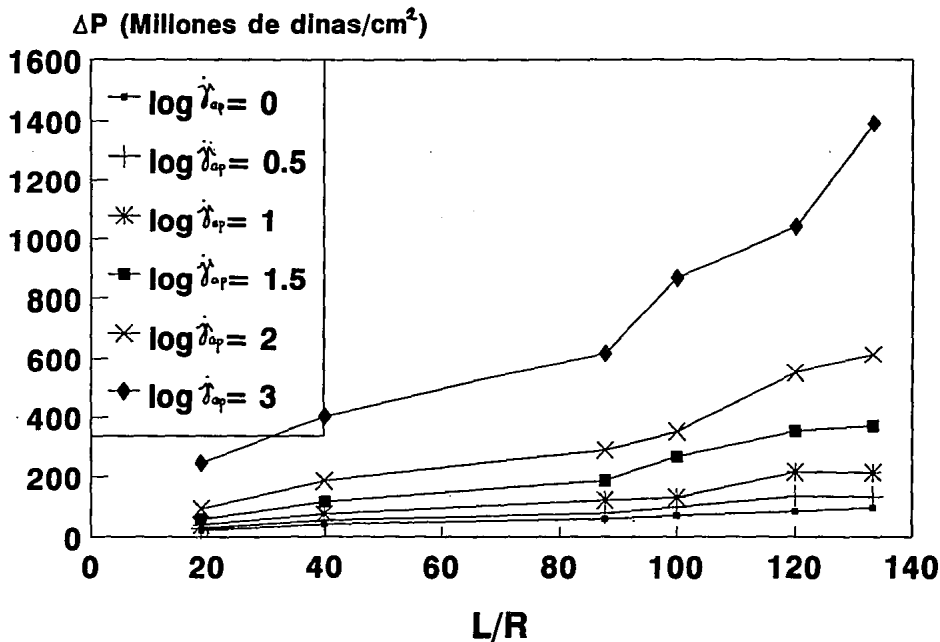


Figura # 4.1.4.

Corrección de Bagley inicial.

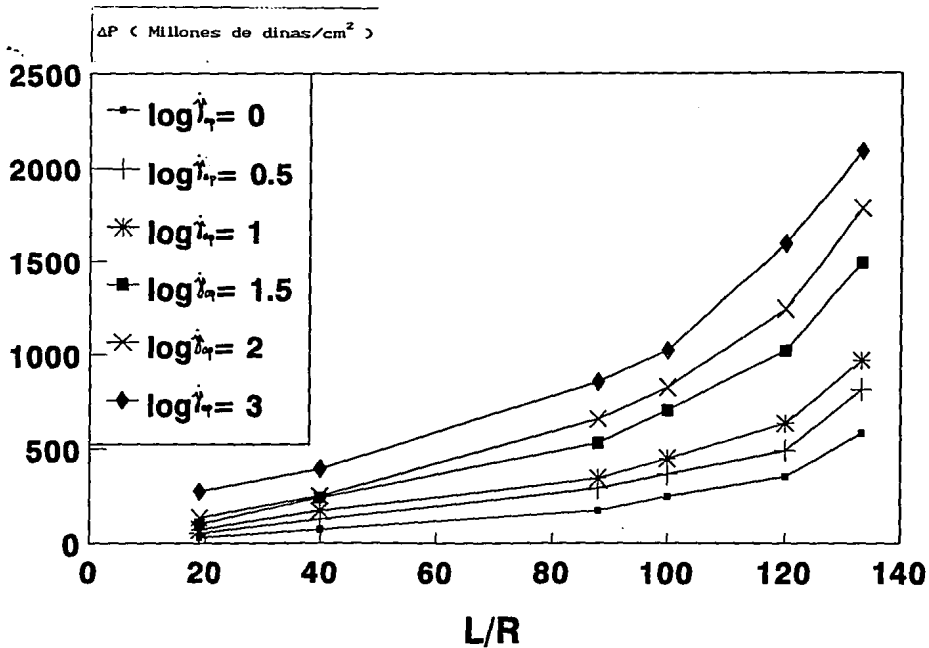
# SAN (80%) - SMA (20%)

Miscible



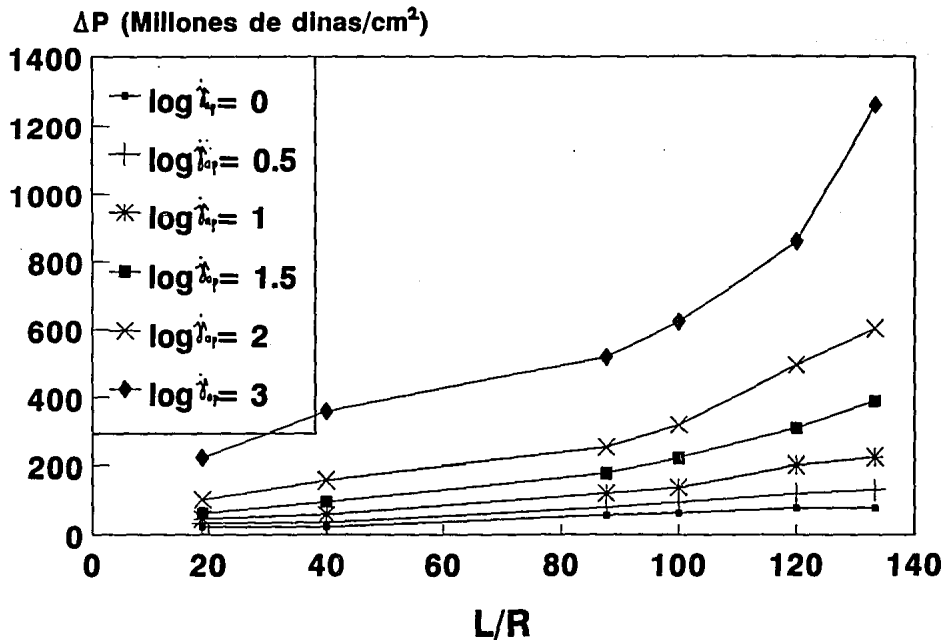
# SAN (50%) - SMA (50%)

Miscible



# SAN (95%) - SMA (5%)

Parcialmente Miscible



# SAN (90%) - SMA (10%)

Parcialmente Miscible

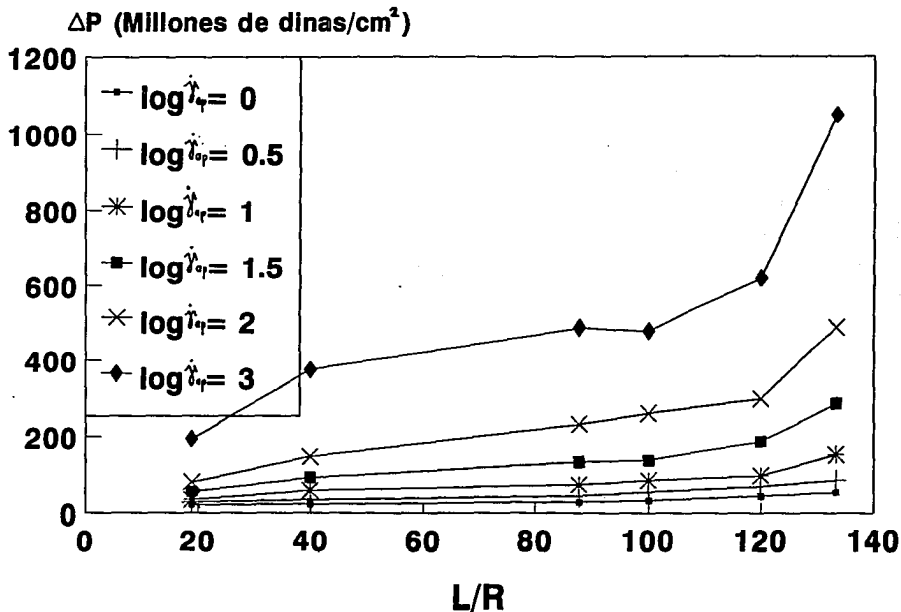


Figura # 4.1.8.

Corrección de Bagley inicial.



# SAN (50%) - SMA (50%)

Parcialmente Miscible

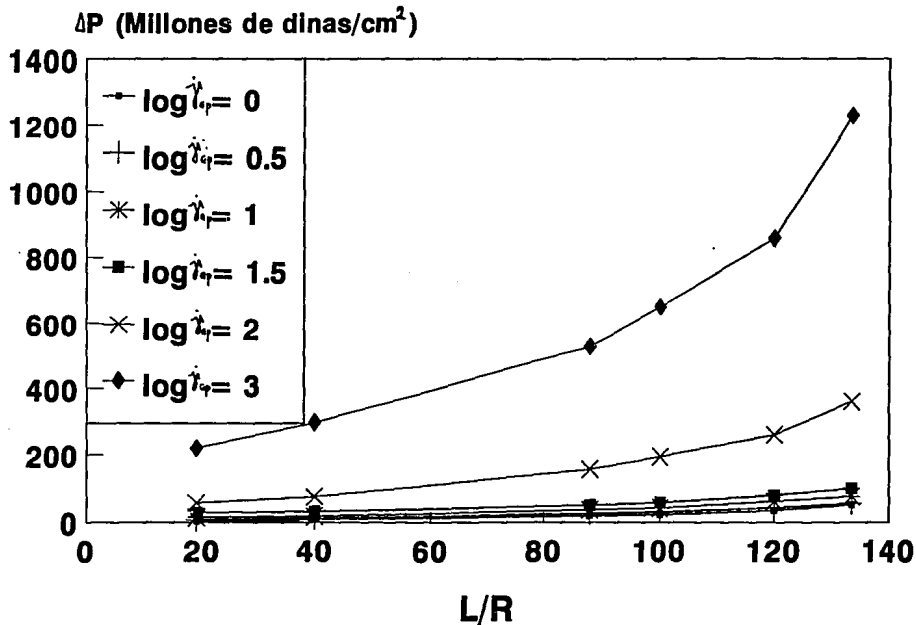


Figura # 4.1.9.

Corrección de Bagley inicial.

# SAN

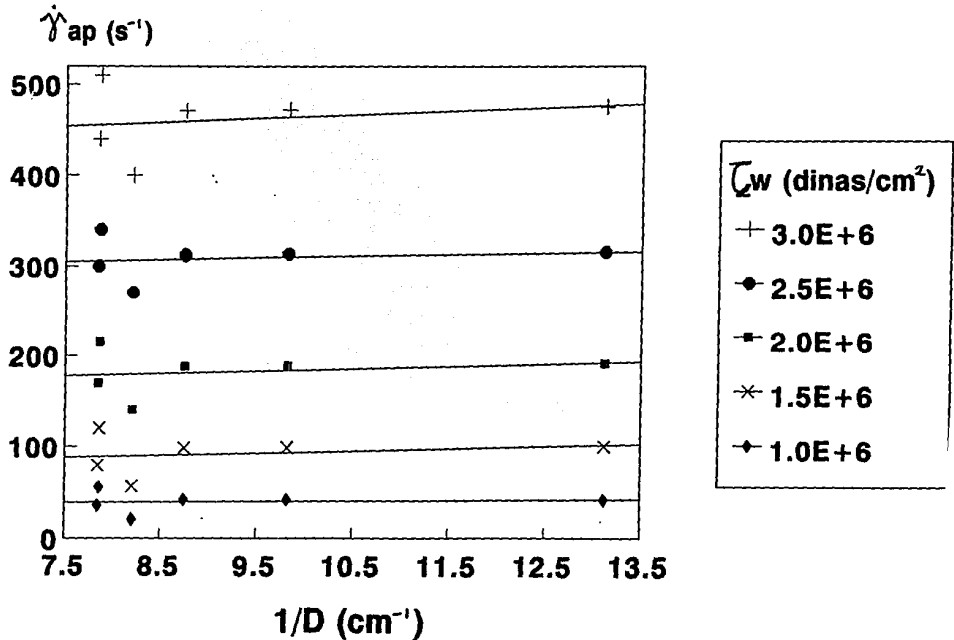


Figura # 4.2.1. Curvas para velocidad de deslizamiento.

# SAN (95%) - SMA (5%) Miscible

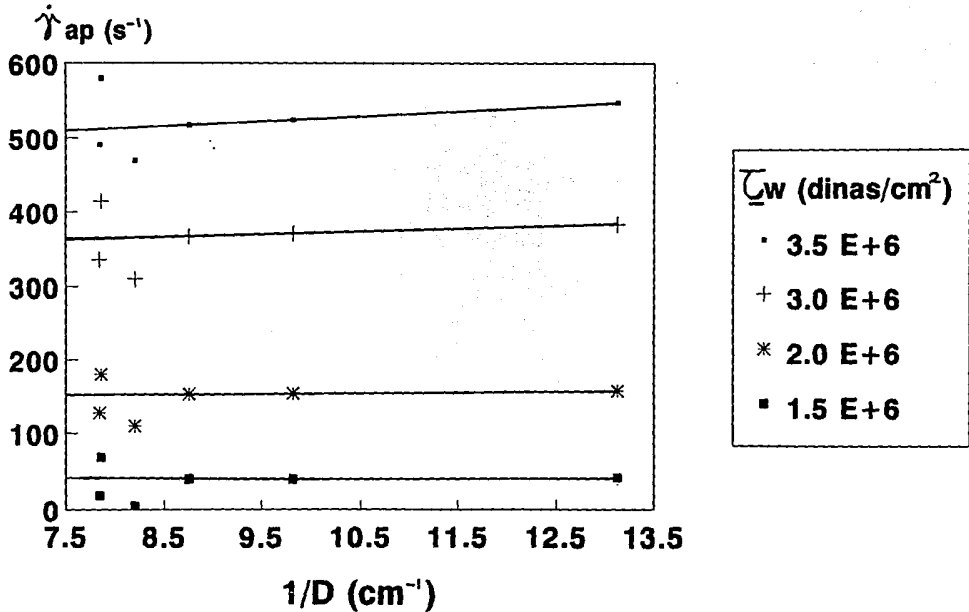


Figura # 4.2.2.

Curvas para velocidad de deslizamiento.

# SAN (90%) - SMA (10%)

Miscible

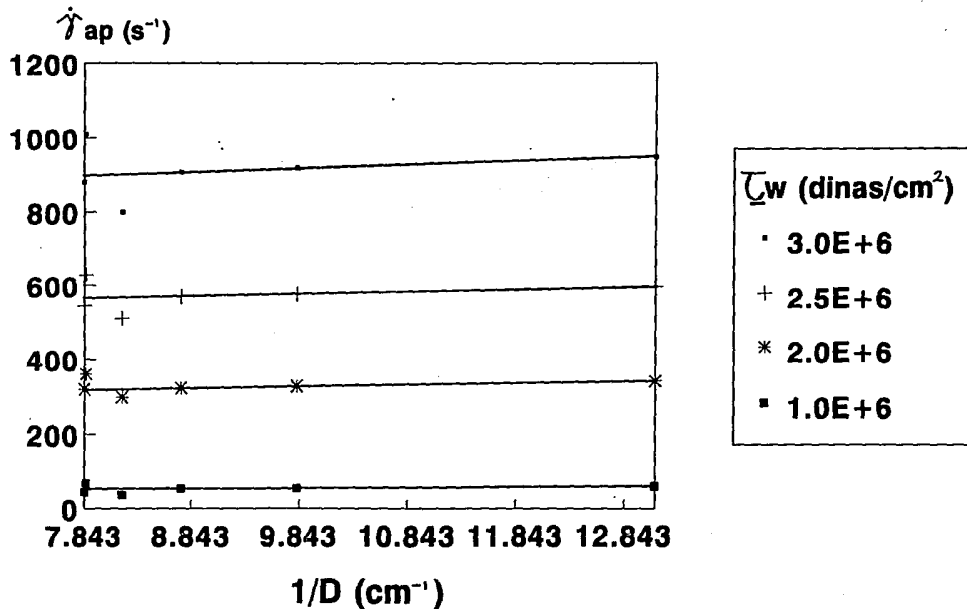
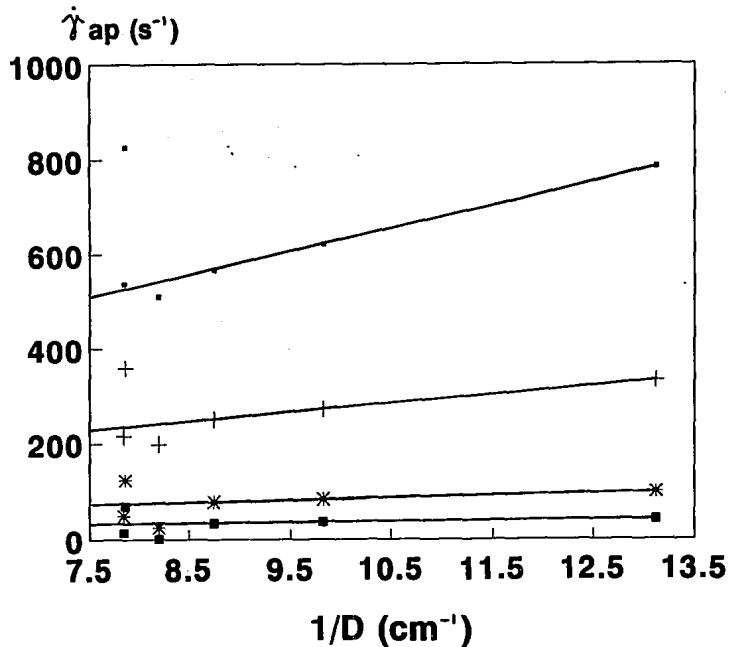


Figura # 4.2.3.

Curvas para velocidad de deslizamiento.

# SAN (85%) - SMA (15%)

Miscible



$\tau_w$  (dinas/cm<sup>2</sup>)

• 4.0 E+6

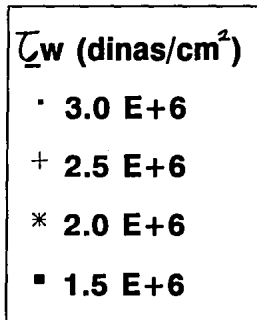
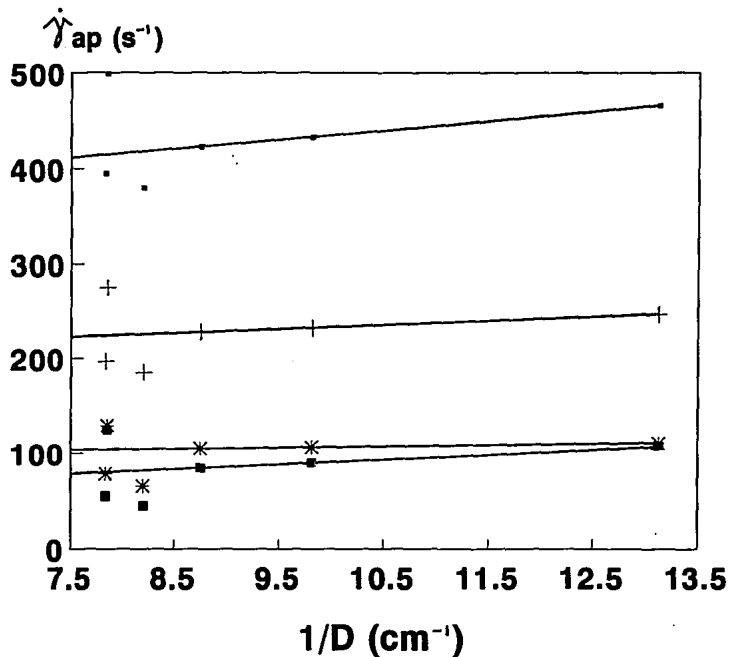
+ 3.0 E+6

\* 2.0 E+6

▪ 1.5 E+6

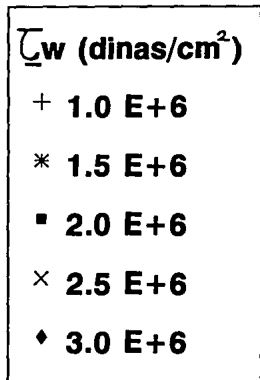
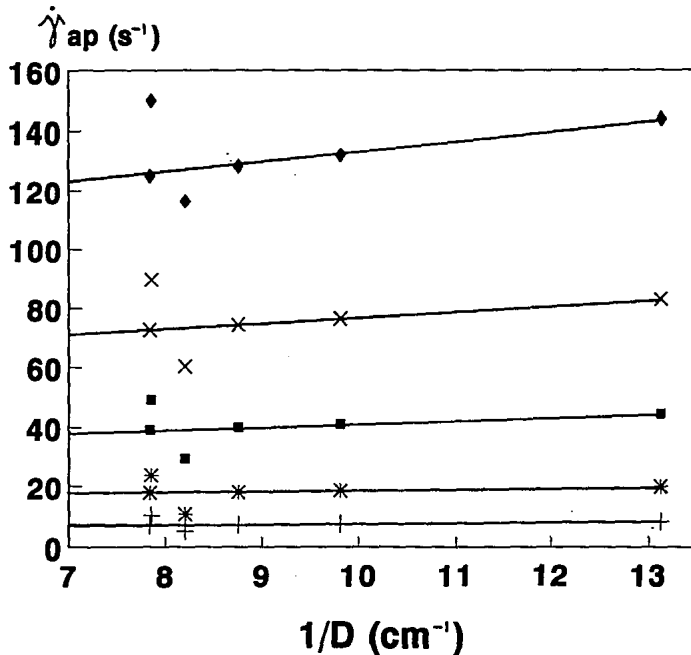
# SAN (80%) - SMA (20%)

Miscible



# SAN (50%) - SMA (50%)

Miscible



# SAN (95%) - SMA (5%)

Parcialmente Miscible

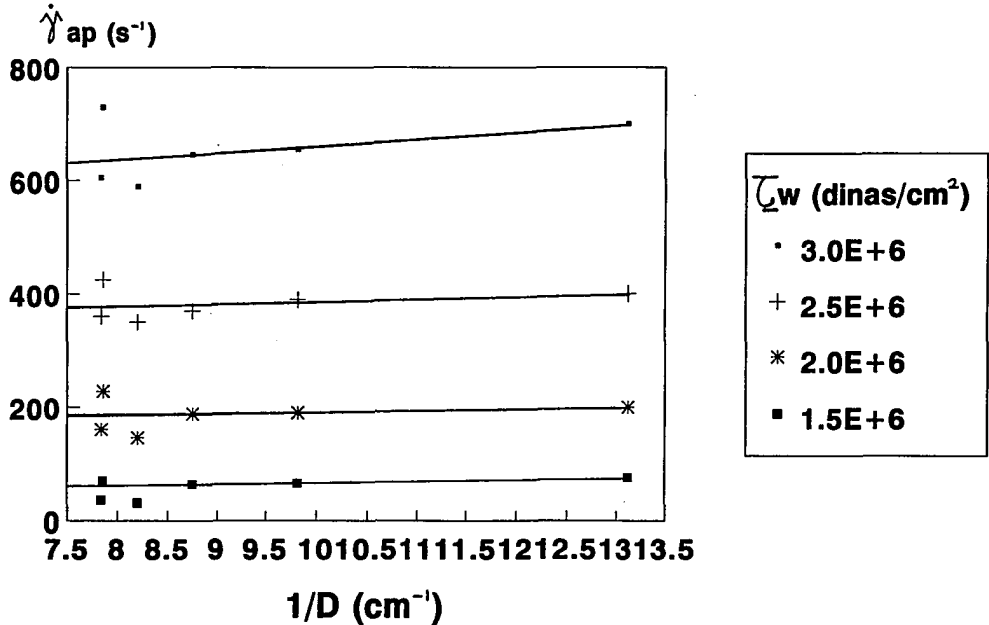


Figura # 4.2.7. Curvas para velocidad de deslizamiento.



# SAN (90%) - SMA (10%)

## Miscible

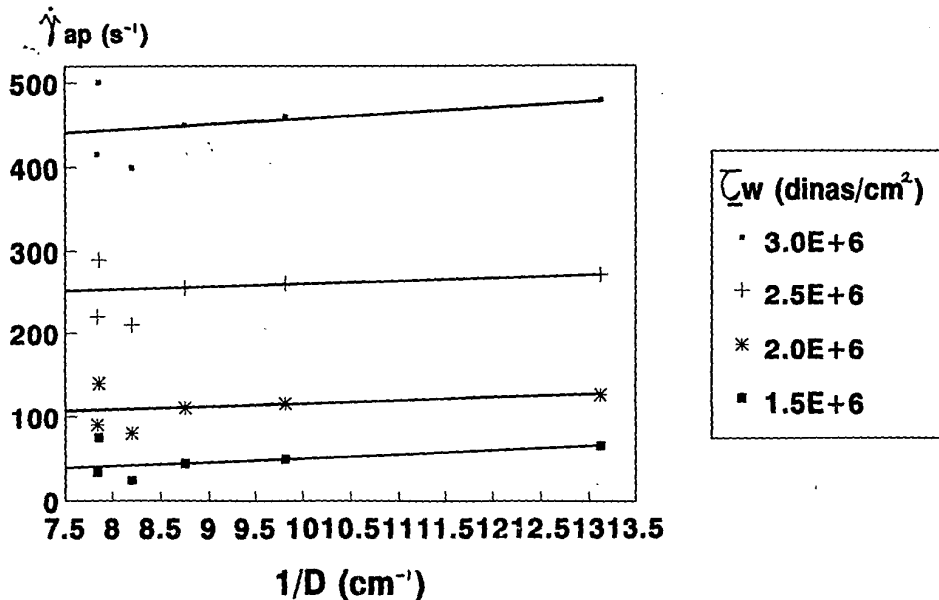


Figura # 4.2.8.

Curvas para velocidad de deslizamiento.

# SAN (50%) - SMA (50%)

## Parcialmente Miscible

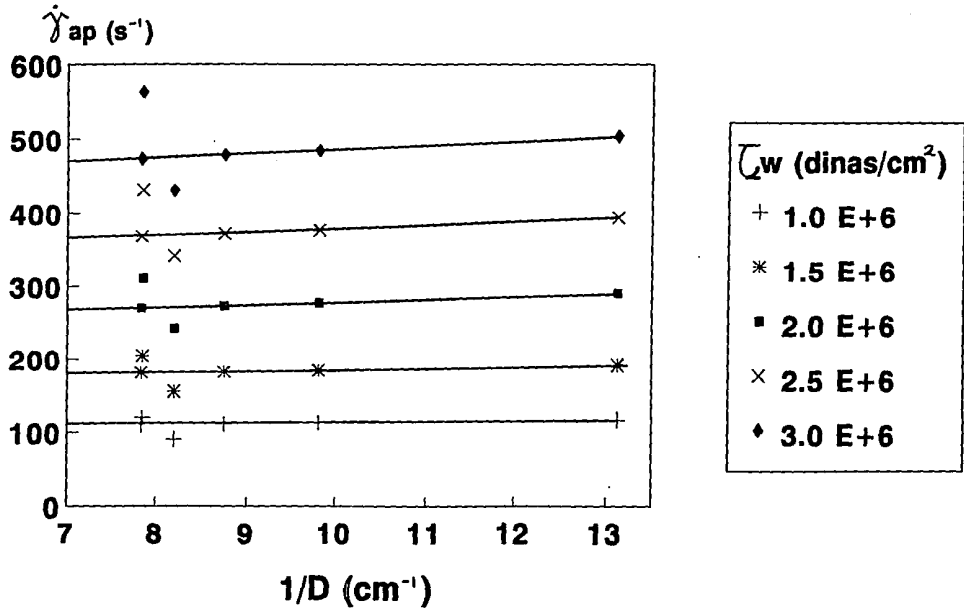
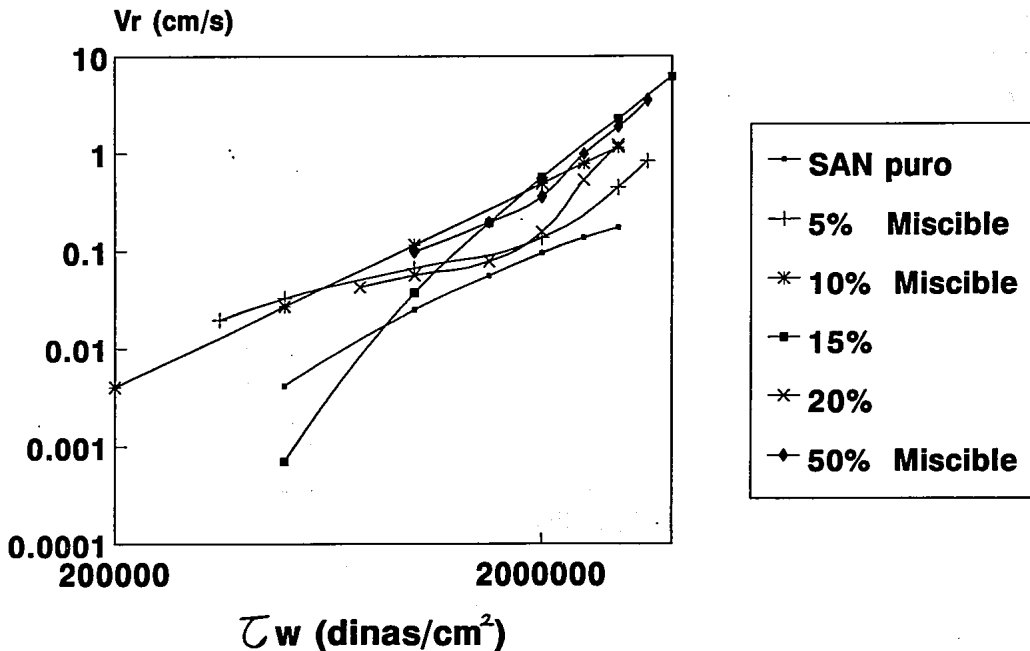


Figura # 4.2.9.

Curvas para velocidad de deslizamiento.

# Velocidades de Deslizamiento Miscibles



# Velocidades de Deslizamiento

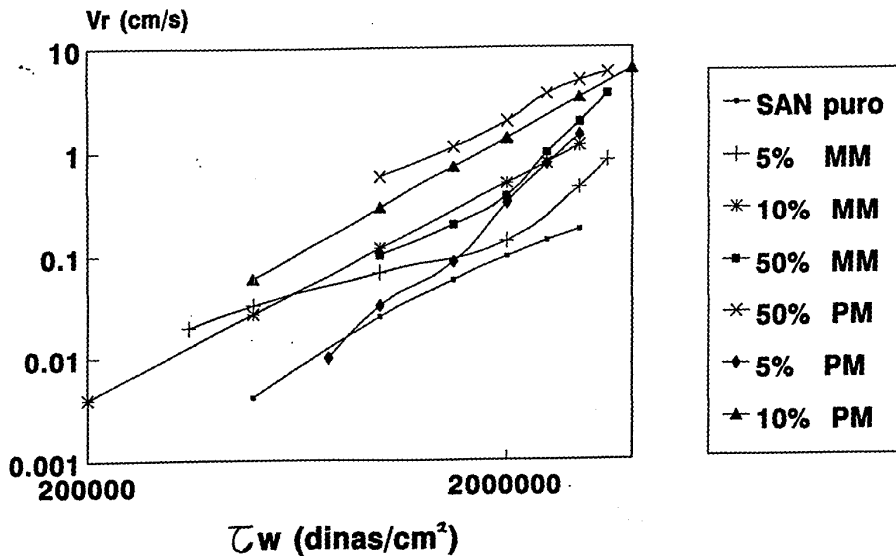


Figura # 4.4.

MM = Miscible

PM = Parcialmente Miscible

# SAN

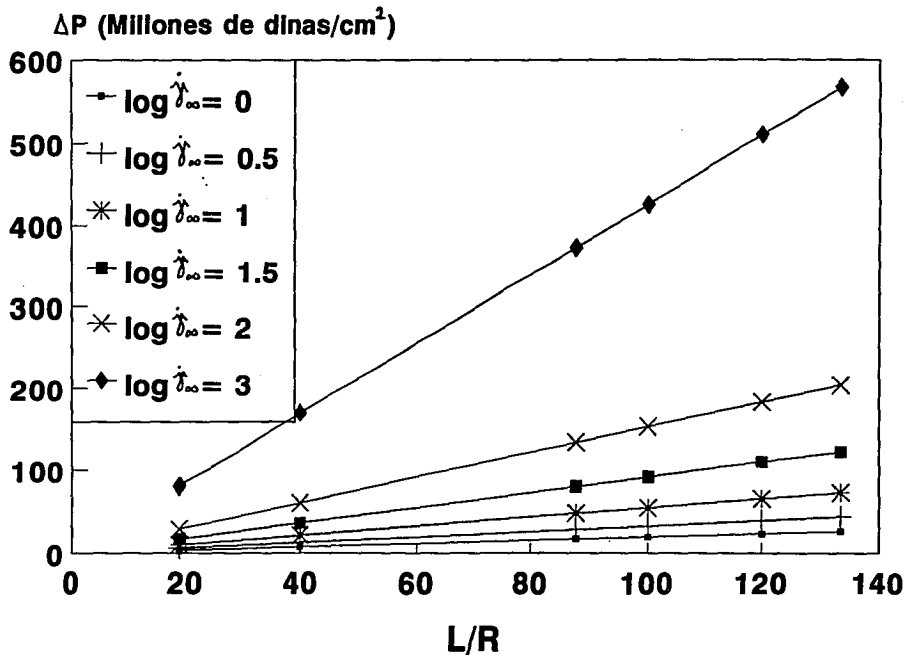
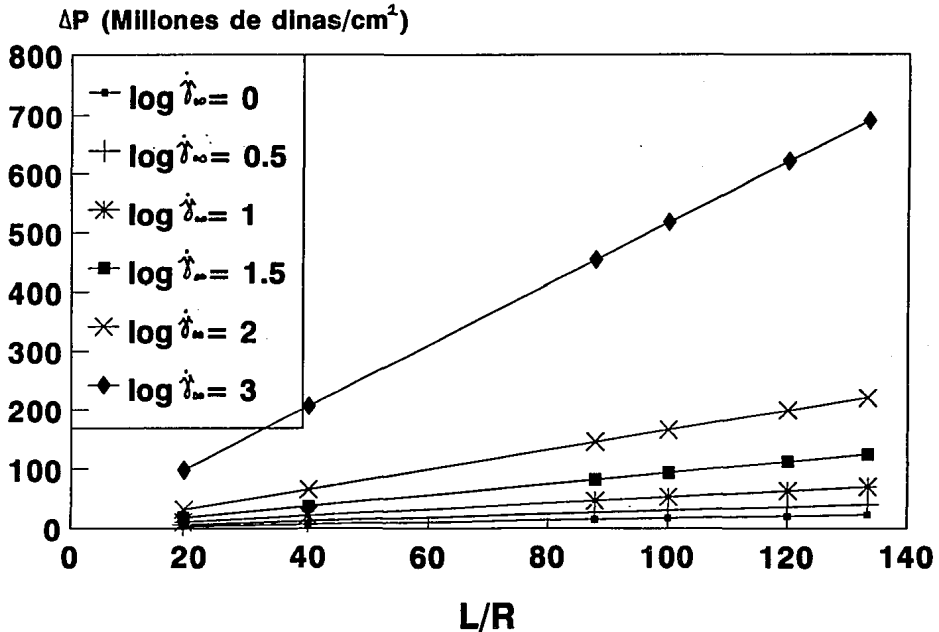


Figura # 4.5.1.

Bagley con deslizamiento.

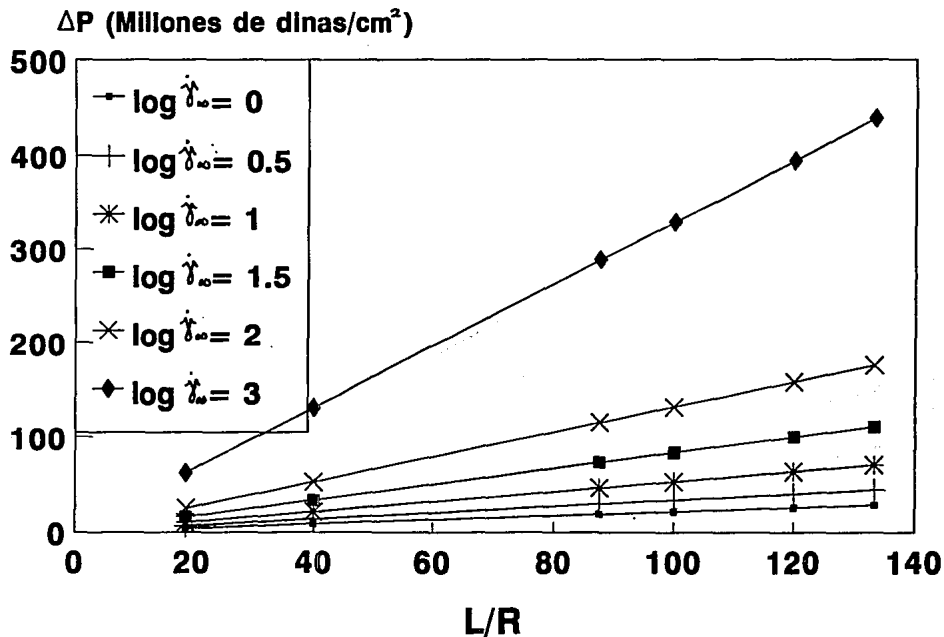
# SAN (95%) - SMA (5%)

## Miscible



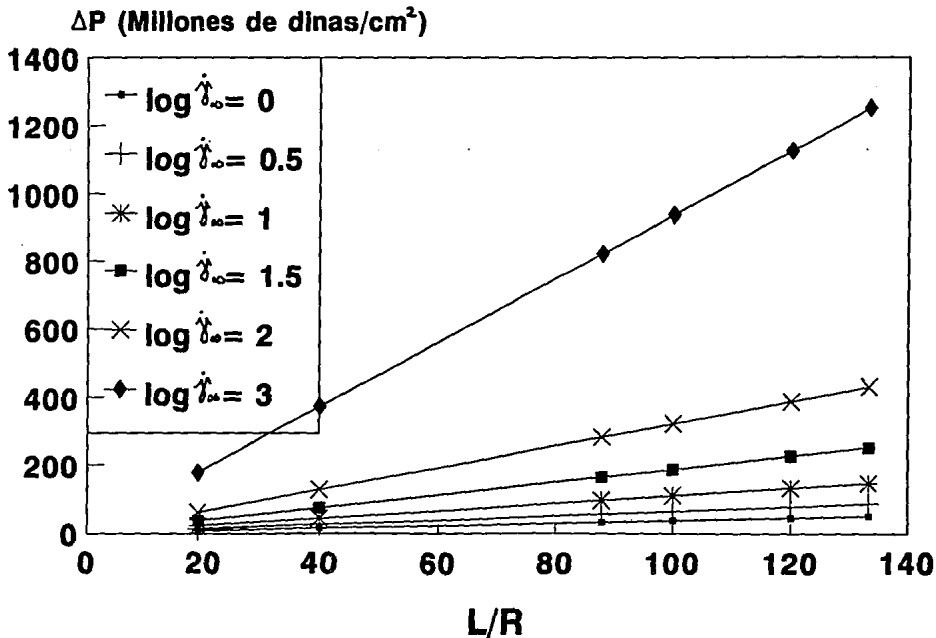
# SAN (90%) - SMA (10%)

Miscible



# SAN (85%) - SMA (15%)

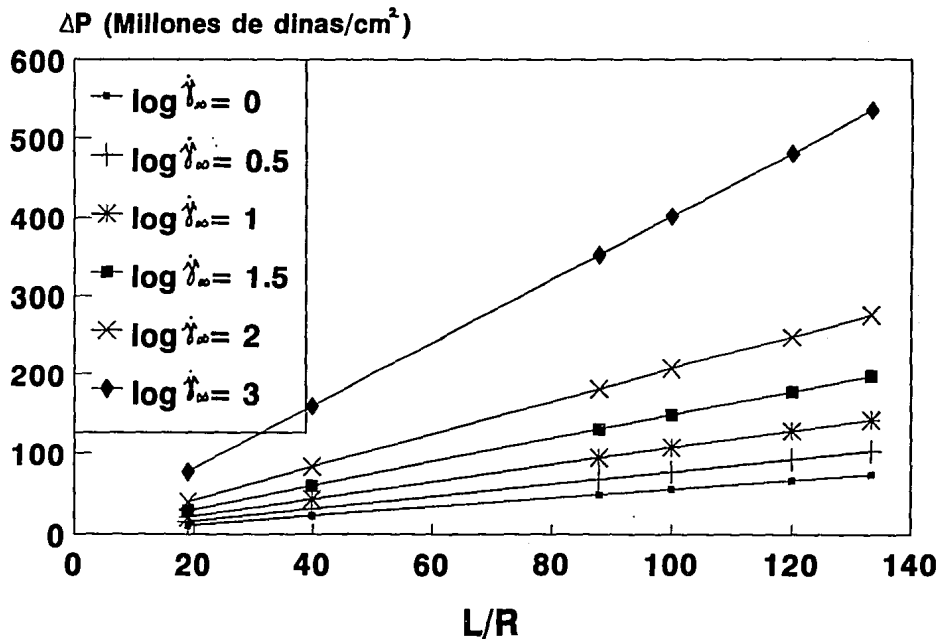
Miscible





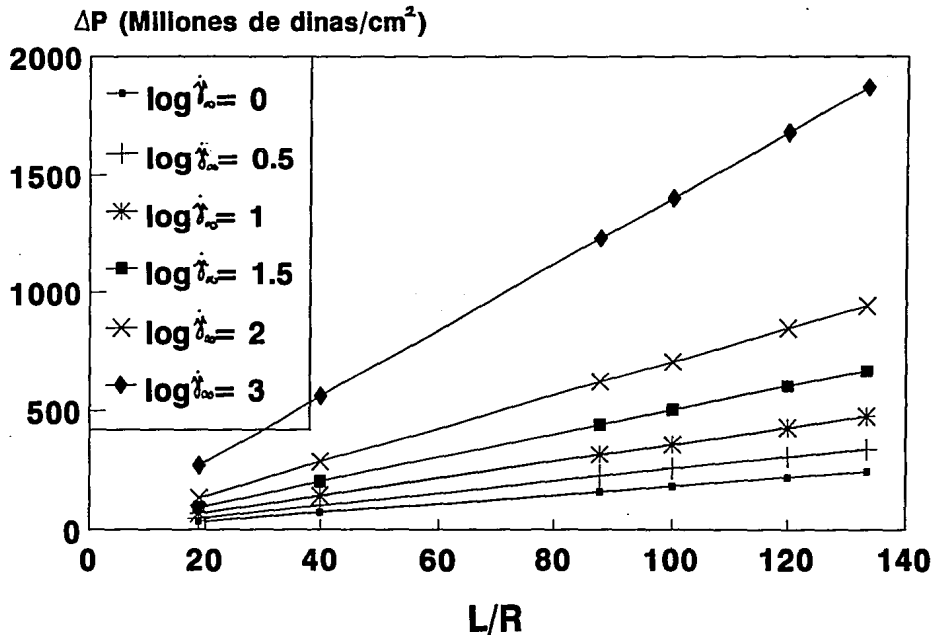
# SAN (80%) - SMA (20%)

Miscible



# SAN (50%) - SMA (50%)

Miscible



# SAN (95%) - SMA (5%)

## Parcialmente Miscible

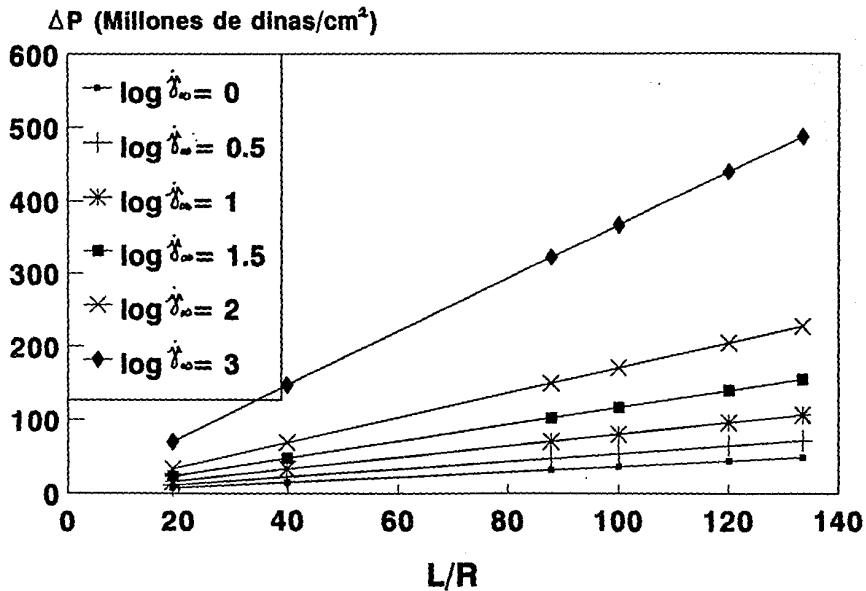
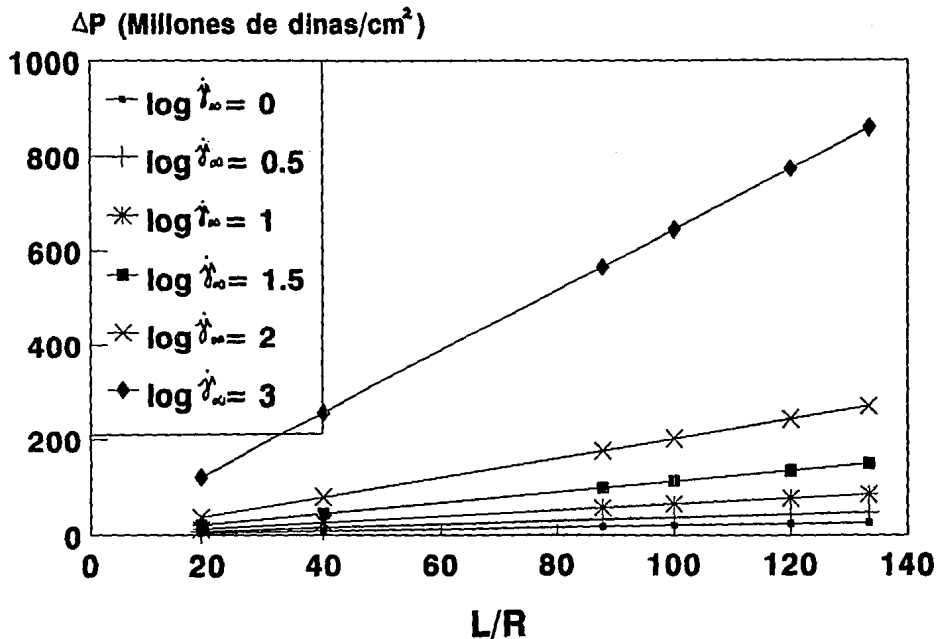


Figura # 4.5.7.

Bagley con deslizamiento.

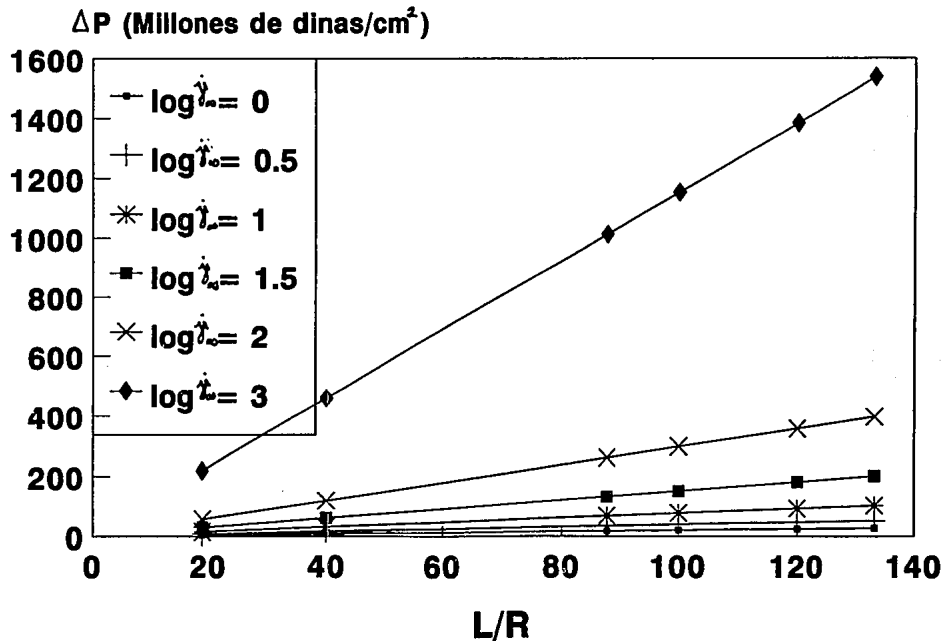
# SAN (90%) - SMA (10%)

Parcialmente Miscible

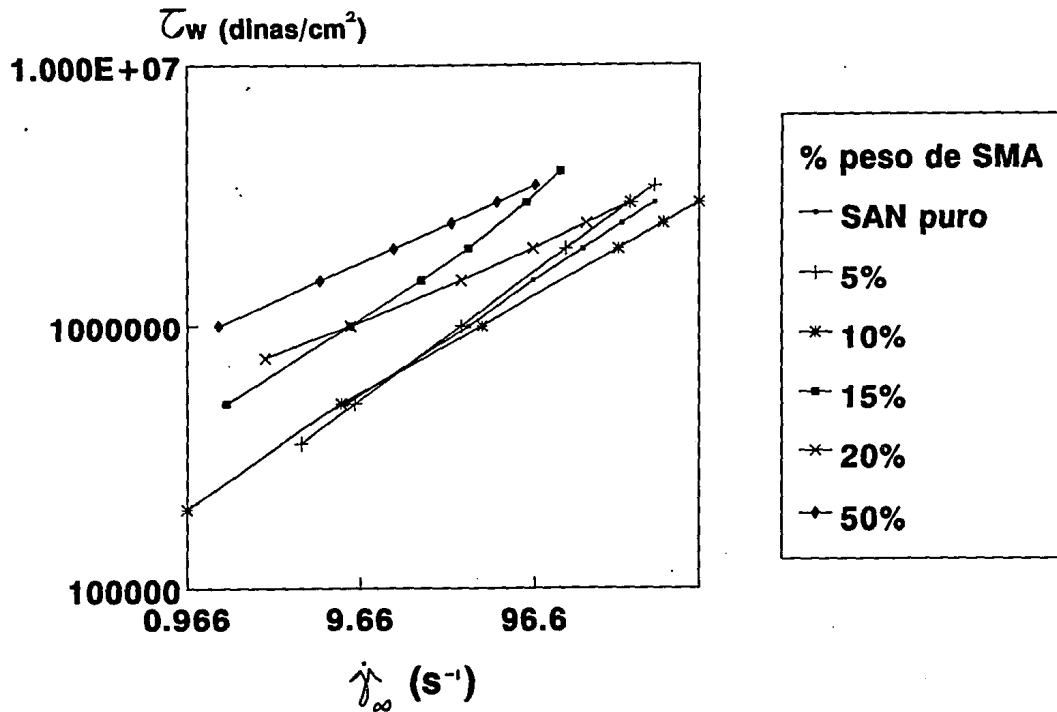


# SAN (50%) - SMA (50%)

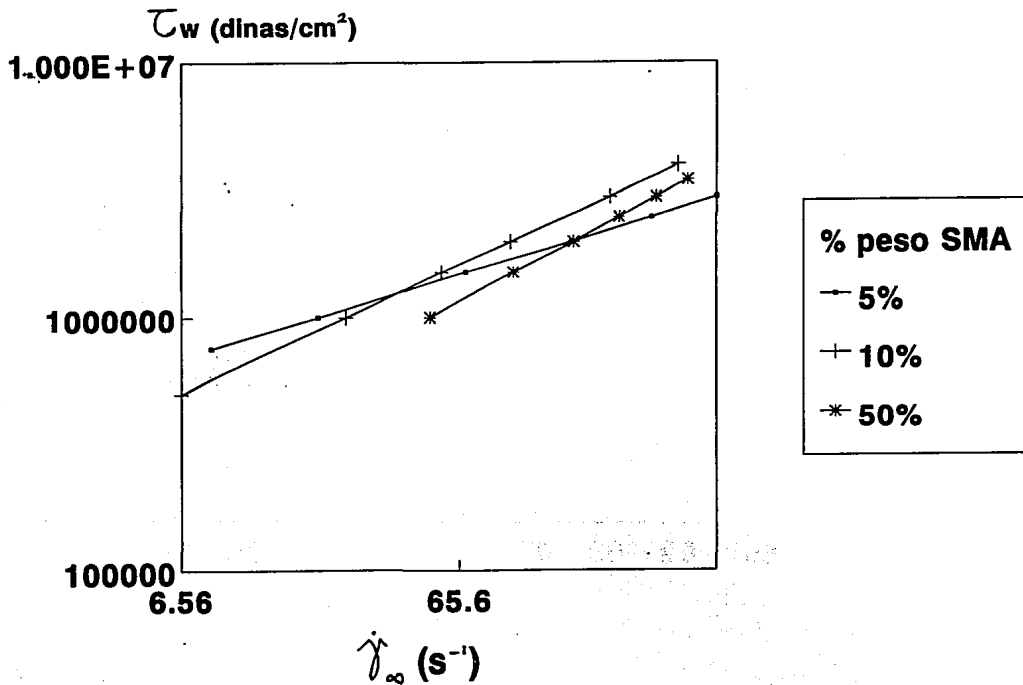
Parcialmente Miscible



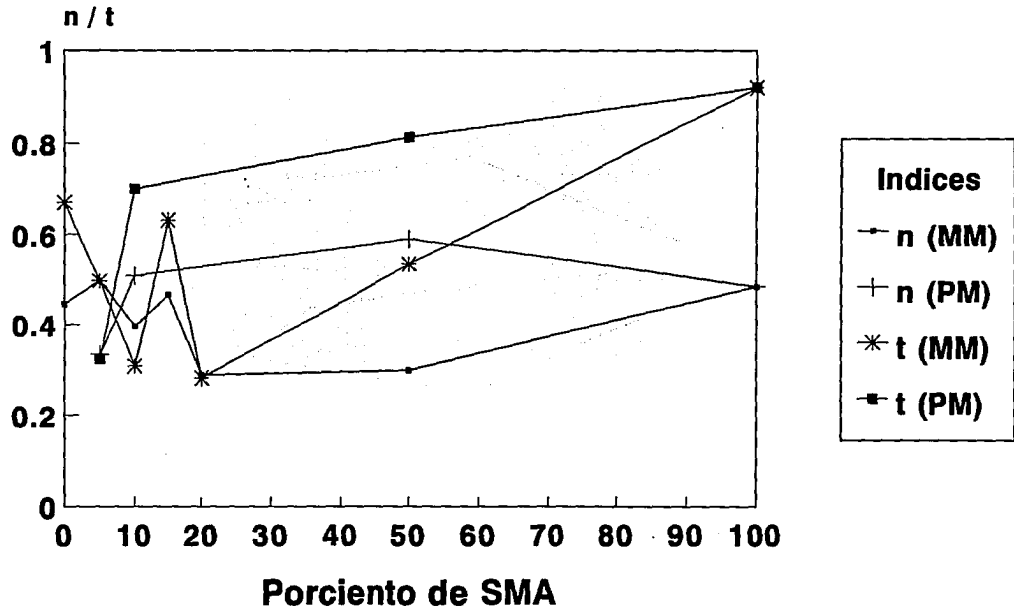
# Mezclas Miscibles



# Mezclas Parcialmente Miscibles



# Indices de Ley de Potencia



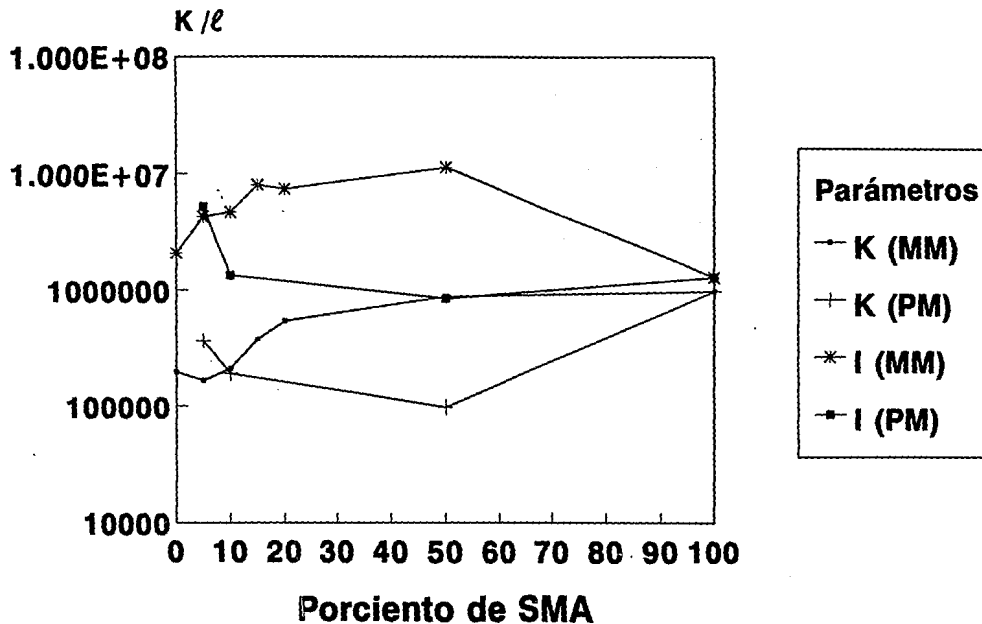
MM = Miscibles

PM = Parcialmente Miscibles

Figura # 4.8.



# Parámetros de Ley de Potencia



MM = Miscibles

# SAN

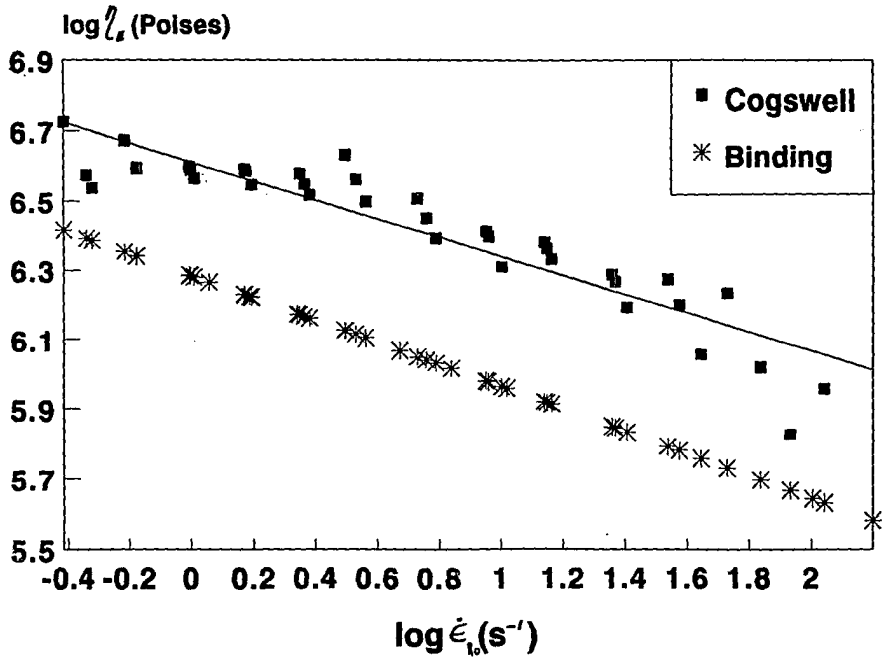


Figura # 4.10.1.

Viscosidad extensional.

# SAN (95%) - SMA (5%)

Miscible

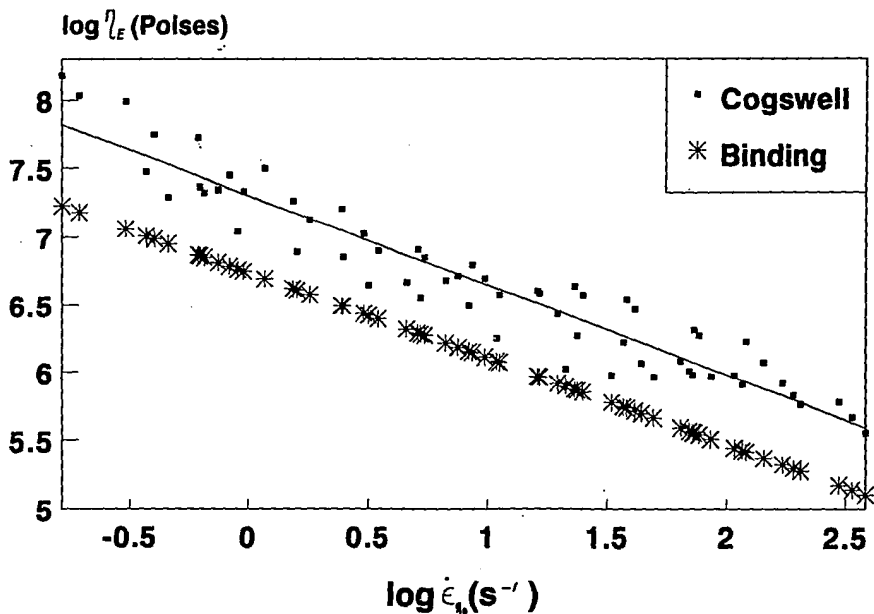


Figura # 4.10.2.

Viscosidad extensional.

# SAN (90%) - SMA (10%)

Miscible

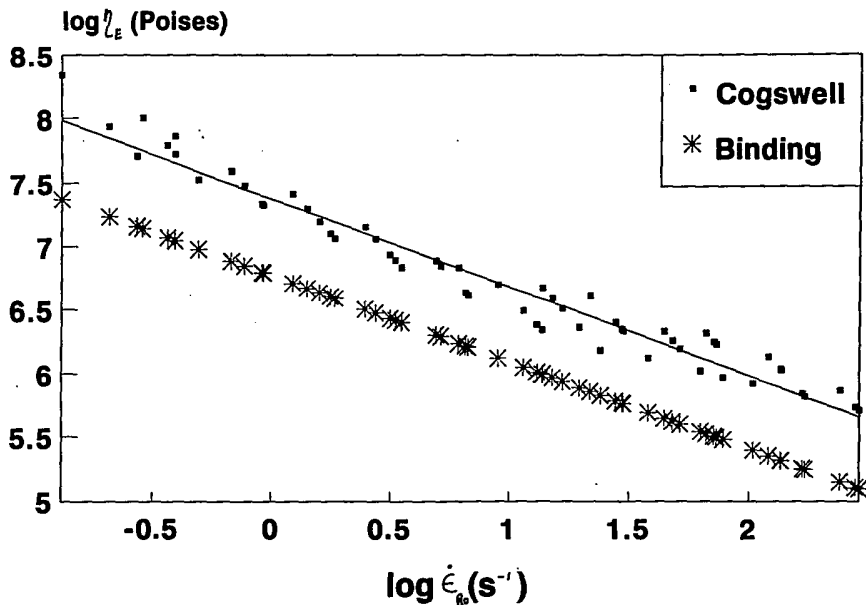


Figura # 4.10.3.

Viscosidad extensional.

# SAN (85%) - SMA (15%)

Miscible

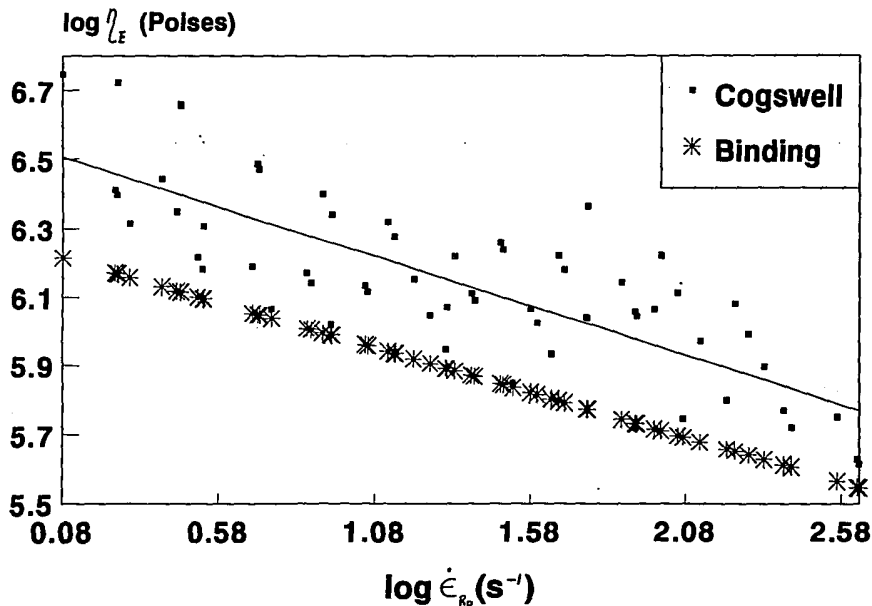


Figura # 4.10.4.

Viscosidad extensional.

# SAN (80%) - SMA (20%)

## Miscible

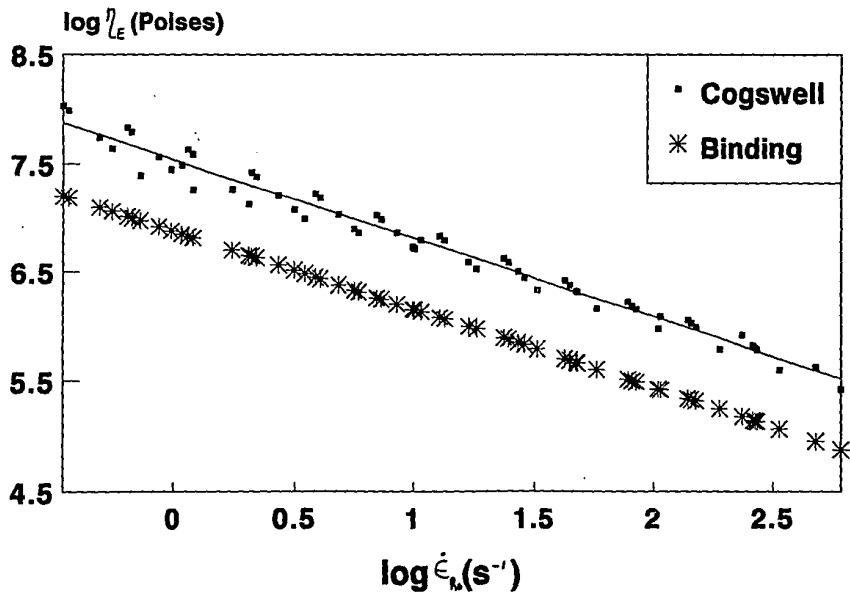


Figura # 4.10.5.

Viscosidad extensional.

# SAN (50%) - SMA (50%)

Miscible

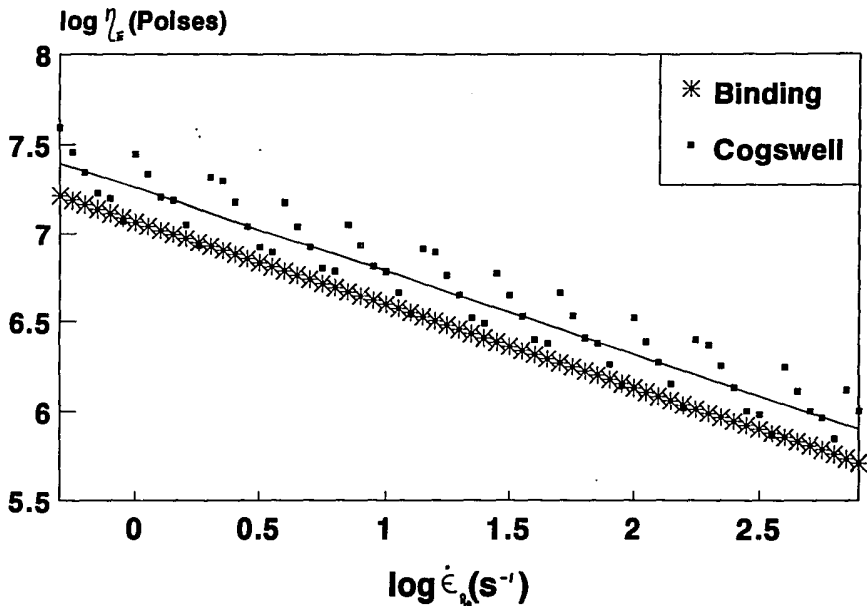


Figura # 4.10.8.

Viscosidad extensional.

# SAN (95%) - SMA (5%)

## Parcialmente Miscible

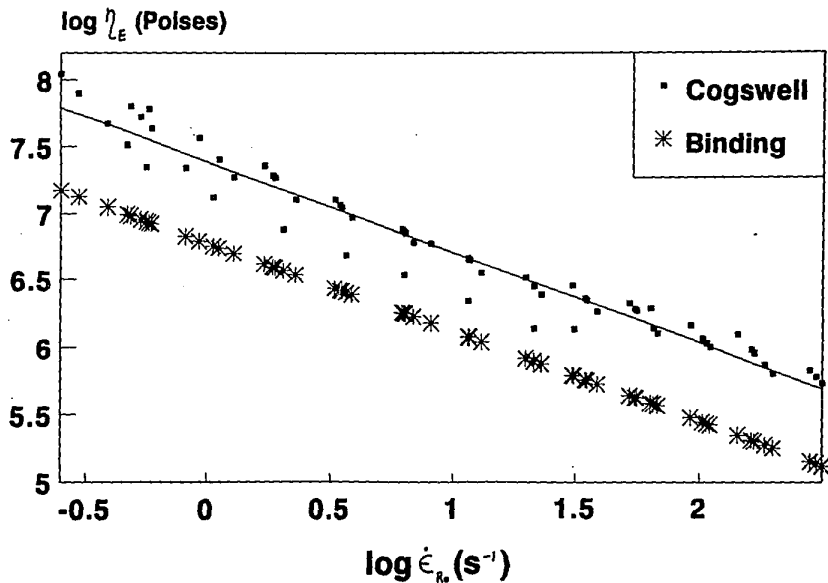


Figura # 4.10.7. Viscosidad extensional.



# SAN (90%) - SMA (10%)

## Parcialmente Miscible

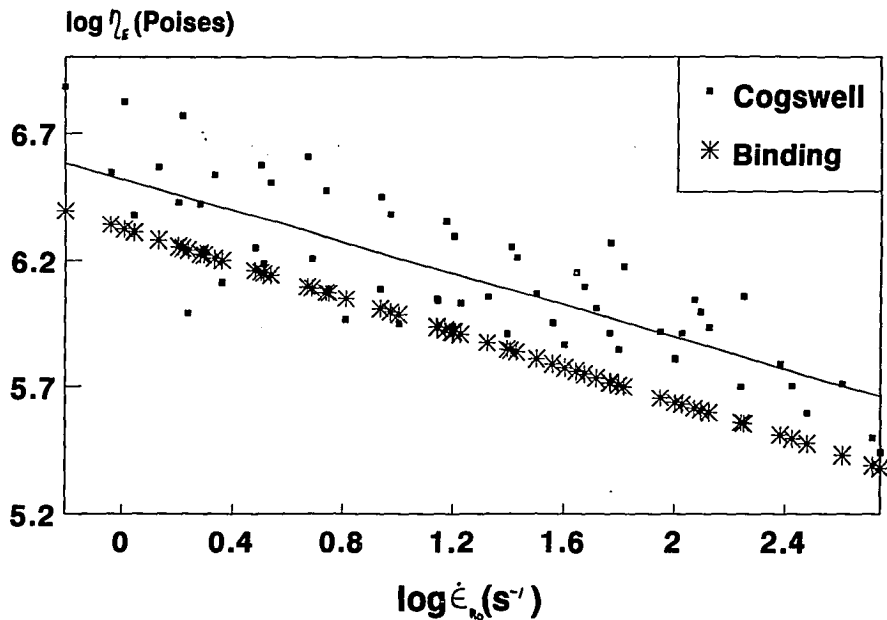


Figura # 4.10.8.

Viscosidad extensional.

# SAN (50%) - SMA (50%)

## Parcialmente Miscible

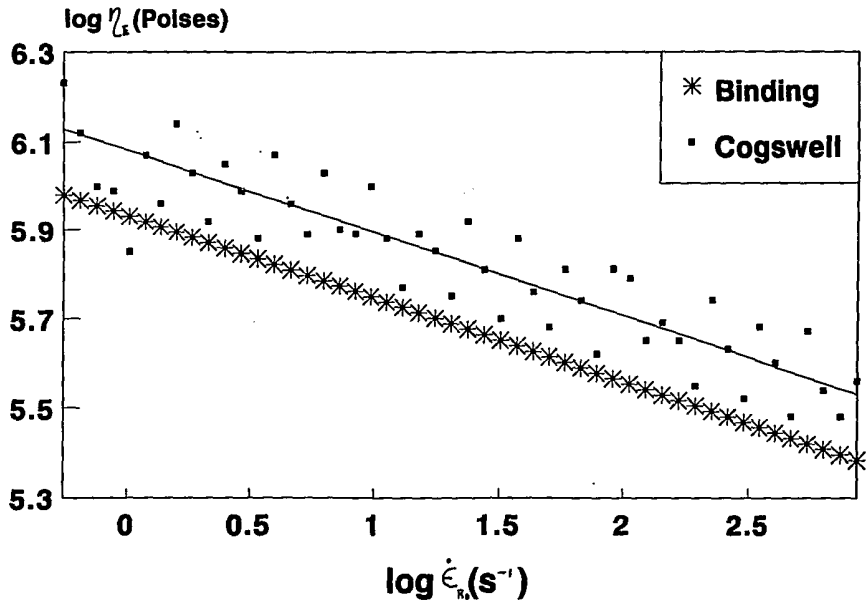


Figura # 4.10.9.

Viscosidad extensional.

## CONCLUSIONES

## Conclusiones:

En base al análisis y discusión de los resultados experimentales, se puede concluir que:

- 1.- Se puede tomar como criterio reológico para determinar si una mezcla polimérica es miscible o no, al parámetro de la ley de potencia "K"; para velocidades de deformación cortante altas. Ya que se observó en los resultados experimentales que la variación del valor del parámetro "K" con respecto a la fracción masa de uno de los componentes en la mezcla polimérica binaria, presentará desviaciones positivas a la regla logarítmica cuando se trata de una mezcla miscible. Tales desviaciones positivas son debidas a una fase dispersa en una matriz en forma de gotas, del componente que se encuentra en menor proporción. La fase dispersa provocará viscosidades altas en la mezcla polimérica. En el caso de mezclas con proporciones 1:1, las desviaciones positivas a la regla logarítmica se deberán a las fuertes interacciones moleculares que se llevan a cabo entre las fases.

Se observó que para el caso del sistema SAN-SMA miscible efectivamente presentaba desviaciones positivas a la regla logarítmica. En la figura 4.9. se nota claramente dicha desviación.

- 2.-En el caso de una mezcla inmisible o parcialmente miscible, se presentará una desviación negativa a dicha regla logarítmica. Esta desviación se deberá al deslizamiento de las fases que se encuentran en forma de capas. Este deslizamiento provocará una disminución en la viscosidad de la mezcla polimérica. Dicho deslizamiento se confirmará al realizar el análisis de Mooney en las paredes del tubo capilar.

En la figura 4.4. se aprecia que la velocidad de deslizamiento en las mezclas parcialmente miscibles es mayor que las miscibles, lo cual contrasta el comportamiento de la morfolo-

gia de gotas dispersas con la morfología de capas. En la figura 4.9. se aprecian las desviaciones negativas a la regla logarítmica. Lo mencionado en estas primeras conclusiones es un comportamiento característico de la viscosidad de corte para mezclas miscibles e inmiscibles.

- 3.- Como el flujo extensional en éste tipo de sistemas no se encuentra libre de corte, la viscosidad extensional presentará un comportamiento semejante al de la viscosidad de corte. Este comportamiento se reflejará en la variación del valor del parámetro de ley de potencia " $n$ " con respecto a la fracción masa de la mezcla.

En la figura 4.9. se nota que el comportamiento de la viscosidad extensional, para las mezclas parcialmente miscibles del sistema SAN-SMA se presentarán desviaciones negativas y para las mezclas miscibles desviaciones positivas.

## APENDICE A

Métodos para determinar la miscibilidad entre mezclas poliméricas:

#### A.1. Determinación de la Temperatura de Transición Vitrea ( $T_g$ ).

Los polímeros, como muchos otros líquidos, presentan la característica termodinámica de una temperatura de fusión como una transición de segundo orden, sobre todo cuando se presenta un subenfriamiento por debajo de la temperatura de fusión cristalina. Las derivadas con respecto a la presión y temperatura de las propiedades termodinámicas tales como energía interna ( $U$ ), entalpía ( $H$ ), entropía ( $S$ ) y volumen ( $V$ ) muestran la existencia de una discontinuidad en la transición. Cabe mencionar que la derivada de la energía libre ( $G$ ) es continua en la transición. La determinación de la temperatura de transición vítrea es la manera más común para determinar la miscibilidad entre mezclas poliméricas.

Una mezcla polimérica miscible presentará una sola temperatura de transición vítrea, la cual se encuentra entre las temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituyentes. En el caso de mezclas inmiscibles, se presentarán dos transiciones separadas correspondientes a cada uno de los constituyentes de la mezcla. En los casos en que se presenten grandes interacciones moleculares entre los componentes de una mezcla, la temperatura de transición vítrea presentará una dependencia muy marcada con respecto a la composición de la mezcla.

#### A.2. Métodos dieléctricos:

Las propiedades eléctricas de los polímeros son análogas a sus propiedades mecánicas y semejantes también a las propiedades viscoelásticas. La ventaja experimental para obtener los datos de transición de mediciones eléctricas sobre las mecánicas se basa en la factibilidad de cambiar la frecuencia de manera más precisa. La desventaja que se presenta es la de determinar las propiedades de polímeros no polares. Para polímeros miscibles se

observará la transición como una fase pura, para inmiscibles la transición será una transición ponderada.

#### A.3. Métodos dilatométricos:

La transición vítrea polimérica es similar en muchas características a una transición termodinámica de segundo orden. Con respecto al cambio de volumen, se observa una discontinuidad en la rapidez de cambio de volumen con la temperatura en la región de la transición vítrea. Para una mezcla binaria se puede determinar la inmiscibilidad por dos discontinuidades en la curva  $\partial V / \partial T$  vs. T, lo cual corresponde para la temperatura de transición vítrea de cada componente.

#### A.4. Métodos calorimétricos:

El calor específico de los polímeros exhibe un cambio en el paso a través de la transición vítrea, generando un máximo en el comportamiento de  $dC_p/dT$ , que corresponde a la derivada del calor específico ( $C_p$ ) con respecto a la temperatura. El máximo anteriormente mencionado se presenta en las curvas de  $dC_p/dT$  vs. T. El aparato más común que realiza este tipo de pruebas es el DSC (differential scanning calorimeter). El DSC incrementa la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura de la muestra en un valor  $\Delta T$  sobre el que requiere un material de referencia por la misma  $\Delta T$ .

#### A.5. Análisis termo-óptico:

Se emplea para esta técnica un microscopio polarizado equipado con una etapa caliente en la cual se puede programar la temperatura. Se transmite un haz de luz a través de una película polimérica que se encuentra entre un polarizador y un analizador que lo convierte en voltaje y lo confronta ante la temperatura. La superficie de la película es birrefringente y la luz se transmite por los surcos de la muestra. Mientras se encuentra la muestra en la transición vítrea, la orientación debida a los surcos de



la película desaparece y la reducción de la birrefringencia conlleva a una disminución en la cantidad de luz transmitida.

#### A.6. Espectroscopia por radioluminiscencia:

Se irradian electrones o rayos gamma sobre el polímero en estado vítreo y se atrapan los electrones secundarios liberados por éste, creándose una luminiscencia una vez que la muestra alcance la temperatura de transición vítrea. El máximo de luminiscencia se tiene cuando se está cerca de la temperatura de transición vítrea.

#### A.7. Microscopía visible, que incluye contraste de fase:

Tanto la microscopía de transmisión de luz como el contraste de fase requiere como mínimo una diferencia de índice refractivo entre las fases. En el caso de mezclas heterogéneas se notan varios tipos de estructuras, incluyendo fases interpenetrantes.

#### A.8. Microscopio electrónico:

Llamada también microscopía de emisión electrónica (TEM), la cual necesita una microtoma que se puede obtener a partir de métodos criogénicos o químicos. Con esta técnica se pueden apreciar las fases debido a la diferencia de contraste que presentan. Además se puede determinar el tamaño de partícula de la fase dispersa. Otra variante es la microscopía de barrido electrónico (SEM), que depende de las diferencias en la topografía de la superficie cuando la muestra se encuentra sólida.

#### A.9. Método cloud point:

Por definición, una mezcla estable y homogénea es transparente. La comparación de una mezcla no homogénea; la cual es turbia, a menos de que sus componentes tengan índices de refracción parecidos. Para el caso de la mezcla homogénea, el cambio del estado de transparencia al de turbidez se puede llevar a cabo mediante

cambios de temperatura, presión o composición de la mezcla. El cloud point sucede en la transición de transparente a turbio y es cuando se lleva a cabo la separación de fases.

#### A.10. Método convencional de dispersión de luz:

El método se basa en la teoría que dice que si un rayo de luz pasa a través de un medio cuyos elementos de volumen (que contienen a la fase dispersa) son pequeños comparados con la longitud de onda de la luz, ésta última será dispersada. La cantidad de luz dispersada es proporcional a la media cuadrada de las fluctuaciones de concentración en los pequeños elementos de volumen.

#### A.11. Dispersión crítica de pulso inducido (PICS):

Consiste en colocar la muestra en un medio capaz de mandar pulsos térmicos. La escala de tiempo de cada pulso térmico es menor a la escala de tiempo de la nucleación y mecanismo de expansión, por lo que las mediciones de la dispersión de la luz se pueden realizar a las temperaturas en las cuales dentro de la región metaestable y la región estable de la mezcla durante el periodo del pulso térmico.

#### A.12. Métodos de dispersión de neutrones:

Mide la dispersión diferencial de neutrones de pequeñas concentraciones de polímeros protonados dispersos en una matriz de polímero deuterado.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.-D.R. Paul & J.W. Barlow; A Binary Interaction Model for Miscibility of Copolymers in Blends; Polymer; Vol. 25; 1984.
- 2.-Willis & Favis; Ractive Processing of Polystyrene-Co-Maleic Anhydride Elastomer Blends : Processing-Morphology-Property Relationships; Polymer Engineering and Science; Sep. 1990; Vol. 30; No. 17.
- 3.-Angola, Fujita, Sakai & Inoue; Compatibilizer-Aided Toughening in Polymer Blends Consisting of Brittle Polymer Particles Dispersed in a Ductile Polymer Matrix; J. of Polymer Science; Vol. 6; 1988.
- 4.-Kim, Barlow & Paul; Interactions in SMA-SAN Blends; J. of Polymer Science: Polymer Physics; Vol. 27; 1989.
- 5.-Tremblay; Estimation of the Elongational Viscosity of Polyethylene Blends at High Deformation Rates; J. of Non-Newtonian Fluid Mech.; 33 (1989).
- 6.-Takahashi, Isaki, Takigawa & Masuda; Measurement of biaxial and uniaxial extensional flow behavior of polymer melts at constant strain rates; J. Rheol.; 37(5), September/October 1993.
- 7.-L. de Vargas, J. Pérez & J. Romero; Experimental evidence of slip development in capillaries and a method to correct for end effects in the flow of xanthan solutions; J. Rheol.; 37(5) September/October 1993
- 8.-L. de Vargas & O. Manero; On the slip phenomenon of polymeric solutions trough capillaries; Polym. Eng. Sci. September 1989, Vol. 29, No.18.

- 9.-B. Schlund & L. A. Utracki; Linear low density Polyethylenes and their blends: Part 5 Extensional Flow of LLDPE blends; Polym. Eng. Sci., November, 1987, Vol. 27, No.20.
- 10.-L. A. Utracki; On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends; J. Rheol. 35(8), November 1991.
- 11.-L. A. Utracki; Melt flow of polymer blends; Polym. Eng.Sci., Vol. 23, No. 11, august 1983.
- 12.-L. A. Utracki; Analysis of polymer blends by rheological techniques; Polym. Eng. Sci., 23, 603 (1983).
- 13.-L. A. Utracki & P. Sammut; On the uniaxial extensional flow of polystyrene/polyethylene blends; Polym. Eng. Sci. , September 1990, Vol. 30, No. 17.
- 14.-A. Franck & Meissner; Rheol. Acta, 23 , 117 (1984).
- 15.-F. N. Cogswell; Converging flow of polymer melts in extrusion dies; Polym. Eng. Sci. , January, 1972, Vol. 12, No. 1.
- 16.-D. M. Binding; An aproximate analysis for contraction and converging flows; J. of Non-Newtonian Fluid Mech. , 27 (1988).
- 17.-D. M. Binding; Further considerations of axisymmetric flows; J. of Non-Newtonian Fluid Mech., 41 (1991).
- 18.-J.W. Barlow & D.R. Paul; Mechanical compatibilization of immiscible blends; Polym. Eng. Sci.; Mid-June; Vol. 24; No. 8; (1984).
- 19.-V.J. Triacca, S. Zlaee, J.W. Barlow, H. Keskkula & D.R. Paul; Reactive compatibilization of blends of Nylon 6 and ABS materials.

20.-Byung Kyu Kim & Sung Jin Park; Reactive melt blends of Nylon with Poly(Stirene-co-maleic anhydride); J. Appl. Polym. Sci.; Vol. 43; (1991).

21.-R. Téllez S.; Determinación de la viscosidad extensional para polímeros fundidos, Tesis de licenciatura, 1992.

22.-O. Olabisi, L.M. Robeson, M. T. Shaw; "Polymer-polymer miscibility"; Academic Press, Inc., USA 1979.

© Instron es una marca registrada.