



00582  
3  
2E

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIOS REOLOGICOS DE SOLUCIONES  
DILUIDAS DE POLIMEROS

FALLA DE ORIGEN

T E S I S

DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS  
(INGENIERIA QUIMICA)

ANGEL ENRIQUE CHAVEZ CASTELLANOS



MEXICO. D. F.

1995



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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. Luis A. López Latorre
Primer Vocal	Dr. Rafael Herrera Nájera
Segundo Vocal	Dr. Rafael Morones Escobar
Tercer Vocal	Dr. Rosalio F. Rodríguez Zepeda
Secretario	Dr. Luis A. Dávalos Orozco
Primer Suplente	Dra. Lourdes A. Vega Acosta
Segundo Suplente	Dr. Enrique Geffroy Aguilar

#### SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Departamento de Polímeros  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México

#### ASESORES DEL TEMA

Dr. Octavio Manero Brito  
Dr. Mariano López de Haro

#### SUSTENTANTE

M. en C. Ángel Enrique Chávez Castellanos

## AGRADECIMIENTOS

Hago patente mi agradecimiento a mis asesores, los Drs. Octavio Manero Brito y Mariano López de Haro, por su dirección y respaldo irrestricto en el desarrollo y culminación de esta investigación.

Agradezco también a los miembros del Jurado sus acertados comentarios en favor del mejoramiento del trabajo. A mis compañeros del Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales por su eficaz y siempre oportuna ayuda, y a CONDUMEX, a la Universidad Nacional Autónoma de México (PADEP, Proyecto DFQ9012) y al CONACYT (Exp. 58012) por su apoyo económico.

## DEDICATORIA

El presente trabajo está dedicado:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la Facultad de Química.

A mi familia por su respaldo y confianza Inconmensurables.

A Norma Arcelia con ilusión y profundo cariño.

A mis amigos, de cuya amistad es testimonio esta obra.

A la memoria de mis queridos ausentes.

## RESUMEN

En esta investigación se lleva a cabo un estudio comparativo entre dos flujos con características extensionales: flujo extensional uniaxial puro y extrusión de fibras. Los objetivos principales de esta comparación son, en primer término, el establecimiento de un modelo que incluya diversos aspectos de la dinámica molecular proveniente de la interacción macromolécula-disolvente durante el flujo. En segundo término, analizar la factibilidad de utilización del viscosímetro de Gupta-Sridhar para la evaluación de la viscosidad extensional de soluciones diluidas de polímeros o identificar las condiciones bajo las cuales puede emplearse este sistema.

El modelo contempla dos posibilidades para el tensor de movilidades con el fin de apreciar las diferencias entre una mancuerna elástica con conector no lineal y propiedades hidrodinámicas dependientes de la conformación, y otra cuya movilidad incorpora directamente los efectos del tipo de flujo, del disolvente y de la interacción hidrodinámica. En el segundo caso se analiza también, como complemento, el flujo biaxial. Los resultados indican que el efecto de la interacción hidrodinámica es importante sólo para valores pequeños de la rapidez de extensión. Asimismo, el proceso de extensión molecular se analiza a través de la variación temporal de la interacción mutua de los momentos de la función de distribución configuracional durante las etapas sucesivas del proceso de extensión.

Se demuestra la naturaleza transitoria del flujo generado en el viscosímetro de Gupta-Sridhar. Se introduce el concepto de rapidez de extensión representativa para describir la formación del filamento de fluido en este dispositivo experimental. Los fluidos utilizados son una solución acuosa de poliacrilamida y otra de polioxido de etileno. El modelo mediante el cual se comparan las predicciones teóricas con la información experimental consiste en un procedimiento que combina tres variantes del modelo de mancuerna, según sean las características dinámicas de las macromoléculas, con un balance diferencial de cantidad de movimiento a lo largo del filamento. De acuerdo con estas simulaciones es imposible alcanzar regímenes estacionarios para las condiciones experimentales analizadas. Se encuentra además que las predicciones de la viscosidad extensional son adecuadas únicamente en la región intermedia del filamento, donde los efectos del precorte y de entrada están ausentes. Esto indica las limitaciones de este sistema para la evaluación de la viscosidad extensional de soluciones diluidas de polímeros.

## ABSTRACT

This investigation concerns with a comparative study between two kinds of flows that share approximately similar kinematics: pure extensional flow and spinning flow. The main objectives of this comparison are firstly, the establishment of a model that enables to depict various molecular features arising from macromolecule-solvent interactions in the flow situation. And secondly, the analysis of the Gupta-Sridhar extensional viscometer to determine the extensional viscosity of dilute polymer solutions along with the appropriate experimental conditions under which this system can be used.

Two possibilities for mobility tensor are presented to highlight differences between a nonlinear elastic dumbbell with conformation-dependent hydrodynamic properties and another one which includes directly the influence of the kind of solvent, the effects of the flow field and hydrodynamic interaction when dumbbells with finite spheres are considered. Biaxial extensional flow with hydrodynamic interactions is also analyzed. Results show that hydrodynamic-interaction effects are only significant at low extensional rates. Changes in macromolecular conformation are examined through transient variation of the moments of the configurational distribution function during the extension process.

On the other hand, the concept of characteristic extensional rate is introduced to describe the transient flow of the fluid filament generated in the Gupta-Sridhar system. The test fluids were an aqueous hydrolyzed polyacrylamide solution and a polyethylene-oxide solution. The model that allows to compare theoretical predictions with experimental data consists of coupling three versions of the dumbbell model, each one with different dynamic characteristics associated with macromolecules, with a momentum balance made along the spinline. According to the corresponding numerical simulations, no steady-state conditions are achieved using the spinning device for the present experimental conditions. Comparisons between fiber-spinning and uniaxial extension are difficult and they can only be made in an approximate way. Moderate agreement with extensional viscosity predictions is obtained past the region where preshearing and entrance effects dominate. This indicates the limitations of such apparatus in the evaluation of the extensional viscosity in dilute polymer solutions.

## CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN.	1
II. DESARROLLO TEÓRICO.	6
II.1 MANCUERNAS ELÁSTICAS EN SOLUCIÓN.	6
II.2 MÉTODO DE LAS FUERZAS INDUCIDAS Y TENSORES DE MOVILIDAD.	8
II.2.1 CONSIDERACIONES GENERALES.	8
II.2.2 MÉTODO DE LAS FUERZAS INDUCIDAS.	11
II.2.3 TENSORES DE MOVILIDAD. MANCUERNAS ELÁSTICAS, $n=2$ .	17
II.3 MODELO DE DIFUSIÓN PARA LA SUSPENSIÓN DE MANCUERNAS CON INTERACCIÓN HIDRODINÁMICA.	19
II.4 ENFOQUE FENOMENOLÓGICO.	24
II.4.1 MODELO DE MANCUERNAS CON CONECTOR LINEAL.	25
II.4.2 MODELO DE MANCUERNAS CON CONECTOR NO LINEAL (MODELOS ISOTRÓPICO Y ANISOTRÓPICO).	25
II.4.3 MANCUERNAS ELÁSTICAS CON INTERACCIÓN.	27
II.5 MODELO DE DIFUSIÓN PARA LA SUSPENSIÓN DE MANCUERNAS (MODELOS ISOTRÓPICO Y ANISOTRÓPICO).	28
III. INTERACCIÓN HIDRODINÁMICA. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	32
III.1 RÉGIMEN ESTACIONARIO.	33
III.2 RÉGIMEN TRANSITORIO.	39
III.2.1 FLUJO EXTENSIONAL UNIAXIAL.	41
I) ZONA DE $\epsilon$ PEQUEÑAS.	41
II) ZONA DE $\epsilon$ INTERMEDIAS.	49
III) ZONA DE $\epsilon$ GRANDES.	60
IV) EFECTO DE $\epsilon$ EN LA INTERACCIÓN HIDRODINÁMICA.	67
V) EFECTO DEL DISOLVENTE.	67
III.2.2 FLUJO EXTENSIONAL BIAXIAL.	72
I) MAGNITUD DEL VECTOR DE CONFIGURACIÓN.	72
II) VISCOSIDAD EXTENSIONAL.	74



IV. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA VISCOSIDAD EXTENSIONAL.	
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	88
IV. 1 SECCIÓN EXPERIMENTAL.	89
IV. 1. 1 RÉGIMEN PERMANENTE.	97
IV. 1. 2 RÉGIMEN TRANSITORIO.	109
V. CONCLUSIONES.	144
V. 1 EFECTO DE LA INTERACCIÓN HIDRODINÁMICA EN LOS FLUJOS EXTENSIONALES.	145
V. 2 VISCOSÍMETRO DE GUPTA-SRIDHAR.	148
VI. REFERENCIAS.	149
VII. APÉNDICE.	152
VIII. ARTÍCULOS PUBLICADOS.	154

## I. INTRODUCCIÓN.

Los flujos extensionales constituyen un campo de investigación muy amplio. Las referencias 1 y 2 vienen a ser excelentes fuentes de información de lo que ha sido hasta ahora la evolución de los estudios teóricos, algunos con aplicaciones industriales, sobre este tema. Específicamente el segundo trabajo presenta la situación actual y da un panorama extenso y prospectivo desde el punto de vista de su autor.

De gran importancia en procesos de manufactura está la medición de las propiedades de los fluidos en flujo extensional. Entre tales procesos pueden citarse la producción de fibras, la extrusión e inyección de polímeros fundidos, etc. Una de las tendencias actuales, por su importancia industrial, es hacia el estudio del proceso de formación de fibras o filamentos desde la perspectiva del análisis y comprensión de los fenómenos microscópicos y moleculares que pueden tener influencia en las propiedades reológicas de los materiales. Por esta razón en este trabajo se analiza el proceso de formación de un filamento producido por un dispositivo experimental en el que están presentes deformaciones cortantes y extensionales en forma simultánea. Es pertinente resaltar que, la medición de propiedades reológicas en flujos con características extensionales debe hacerse bajo condiciones de flujo completamente identificadas para poder determinar la función material que caracterice al flujo por medio de la relación existente entre la diferencia de esfuerzos normales, generada durante el movimiento del fluido y la rapidez de extensión, es decir, la viscosidad extensional del polímero o solución polimérica. El planteamiento aquí empleado combina los enfoques micro y macroscópico (modelos molecular y del medio continuo respectivamente), de tal manera que es factible obtener valores de la viscosidad extensional a partir de datos de laboratorio y, simultáneamente, conseguir información de los cambios de configuración de las macromoléculas que constituyen la solución en flujos estacionarios y transitorios.

Adicionalmente al objetivo principal ya mencionado, la cuantificación de la viscosidad extensional, se presentan dos enfoques de la fuerza hidrodinámica para comparar las características inherentes de cada uno a través de sus respectivas predicciones. Uno de ellos se refiere a una

proposición de tipo fenomenológico del arrastre que ejerce el fluido sobre el objeto inmerso en él, mediante la utilización de un gradiente de velocidades efectivo y una selección adecuada del tensor de movlidades [3,4]. El otro enfoque está basado en la aplicación rigurosa de los principios de la dinámica de fluidos, haciendo uso del método de las fuerzas inducidas que permite la incorporación del fenómeno conocido como interacción hidrodinámica y la inclusión de los efectos del tipo de flujo y del disolvente en las propiedades reológicas de las soluciones diluidas de polímeros [5].

Una de las dificultades fundamentales que aparecen invariablemente al tratar de resolver problemas de dinámica molecular, relacionados con la interacción hidrodinámica, es el tratamiento que debe darse al tensor de interacción, el de Oseen  $\underline{\Omega}$  en el caso más simple, puesto que se trata de una cantidad dependiente del grado de deformación molecular y por tanto interdependiente de la función de distribución de configuraciones de las macromoléculas. Esto establece el problema de utilizar la forma ad hoc de  $\underline{\Omega}$  para plantear el procedimiento de cálculo más adecuado para la determinación de los cambios de configuraciones moleculares y de las propiedades macroscópicas de las soluciones de polímeros. El método usualmente empleado, conocido como "procedimiento de promediación de Peterlin", consiste en obtener el valor medio del tensor de interacción hidrodinámica tomando en consideración la función de distribución de equilibrio. Este enfoque tiene la ventaja de que se conserva la forma de la ecuación de difusión obtenida en el caso en el cual la interacción hidrodinámica está ausente [6], librándose la dificultad inherente a este fenómeno. Öttinger introdujo en 1985 el procedimiento conocido como "aproximación de promedio consistente", en el que las cantidades promediadas son obtenidas resolviendo simultáneamente las ecuaciones de éstas y la ecuación de difusión estacionaria [7-22].

En este trabajo se calcula el tensor de movlidad empleando el método de las fuerzas inducidas y una vez obtenido éste, se utiliza el método de Peterlin para calcular los valores medios de los momentos de la función de distribución configuracional.

El método de las fuerzas inducidas fue desarrollado por Mazur y Bedeaux para determinar la fuerza sobre una esfera inmersa en un fluido incompresible en movimiento [25,27]. Posteriormente López de Haro et. al., lo aplicaron en el cálculo de movlidades en flujo extensional estacionario

para suspensiones de  $n$  esferas unidas por  $n-1$  enlaces de naturaleza variada [5]. La determinación de las moviidades de mancuernas elásticas ( $n=2$ ) que se hace en esta tesis, se basa totalmente en las expresiones calculadas por ellos. Por esta razón se presenta en la segunda sección del capítulo II, el tratamiento completo para  $n$  esferas. La reducción posterior a mancuernas elásticas es directa y las expresiones finales de las moviidades representan casos particulares de las fórmulas más generales dadas por esos autores.

En cierto modo, esta investigación representa la continuación de lo expuesto en la referencia 4, en la que se usa el modelo de mancuernas con una serie de modificaciones, para describir el comportamiento en flujo de macromoléculas con estructuras ionizables en un intervalo amplio de concentraciones y para estudiar las variaciones conformacionales de las macromoléculas en flujos cortante, hiperbólico y mixto, con respecto al grado de flexibilidad molecular; aquí se mantiene el mismo planteamiento, tratamiento y enfoque del modelo de mancuernas que, aunque muy simple, conserva las características y representa muy bien las propiedades físicas de una molécula de polímero moviéndose inmersa en un fluido newtoniano. En este trabajo se distinguen dos vertientes que, al ser englobadas desde una perspectiva única, proporcionan una visión detallada de lo que es el proceso de extrusión de filamentos de soluciones diluidas de polímeros. Se pretende alcanzar los siguientes objetivos:

1. Desarrollar un método capaz de extraer información útil en la determinación de la viscosidad extensional (uniaxial) de soluciones diluidas de polímeros.
2. Describir cualitativamente el proceso de formación de filamentos en el sistema experimental de Gupta-Sridhar.
3. Analizar el papel que desempeña la interacción hidrodinámica en esta clase de flujos, e identificar el nivel de las variables de proceso bajo las cuales su influencia pueda ser determinante en la respuesta dinámica de las macromoléculas y en el valor de la viscosidad extensional.
4. Estudiar los cambios de conformaciones de macromoléculas sometidas a la acción de flujos extensionales y la relación de éstos con la rigidez o flexibilidad molecular.

Los cambios de conformaciones de las macromoléculas se estudian mediante la variación del vector extremo-extremo de las mancuernas. El empleo de un tensor gradiente de velocidades efectivo y de un tensor de

movilidades adecuado, fenomenológicamente seleccionado, provee una serie de subcasos, según sean las características asociadas a los coeficientes de fricción de las mancuernas. Se tienen, pues, tres modelos de mancuernas: el primero posee un coeficiente de fricción constante y un conector cuya tensión varía linealmente con su extensión; los conectores del segundo y tercer modelos tienen características no lineales, pero se diferencian mutuamente en que el coeficiente de fricción del segundo es constante mientras que el del otro no lo es.

El trabajo está estructurado de la manera siguiente:

En el capítulo II se establecen los lineamientos y suposiciones inherentes al modelo de la solución polimérica sobre los que descansa todo el desarrollo posterior. Adicionalmente se presenta el método de las fuerzas inducidas para obtener las expresiones de las movilidades asociadas con los flujos extensionales que serán considerados después. En el siguiente capítulo se analizan y discuten los resultados correspondientes al tratamiento de la interacción hidrodinámica, presentando en primer término la parte referente al régimen permanente y, en segundo, la sección del transitorio. La parte medular de la investigación se presenta en el capítulo IV. En él se conserva la estructura del anterior pero se añade, en su inicio, la descripción del dispositivo experimental y lo concerniente al tratamiento de la información experimental.

Es pertinente aclarar que la totalidad de los datos experimentales fue proporcionada por el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Estatal de Nueva York, conforme a un proyecto de investigación conjunto entre esa institución y el Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales.

Por último, en la parte final se agregan en un anexo los artículos publicados a lo largo del periodo de los estudios doctorales. El artículo titulado "Hydrodynamic Interactions of Dilute Polymer Solutions in Elongational Flow" [31], contiene los resultados referentes al estudio del efecto de la interacción hidrodinámica en la viscosidad extensional de soluciones diluidas de polímeros en flujo estacionario (Cap. III). El análisis del viscosímetro de Gupta-Sridhar, también en régimen permanente, está resumido en el artículo "Experimental Determination of the Elongational Viscosity of Polymer Solutions" [49], la parte intermedia del capítulo IV comprende los detalles de esta publicación. Todo lo referente al análisis transitorio del viscosímetro de succión se ha reunido en el

artículo titulado "Transient Elongational Viscosity in Spinning Flow", actualmente en proceso de arbitraje en Rheologica Acta. El artículo final titulado "Thermocapillary Convection in a Viscoelastic Fluid Layer under a Horizontal Temperature Gradient", resume los resultados de las actividades desarrolladas en los Seminarios de Temas Selectos I y II correspondientes al plan de estudios del Doctorado en Ciencias Químicas.

## 11. DESARROLLO TEÓRICO.

Es objetivo de este capítulo plantear el desarrollo teórico del problema por resolver considerando una solución diluida de macromoléculas, vistas éstas como pares de esferas unidas por conectores de características específicas y suspendidas en un disolvente newtoniano cuyo flujo se supone homogéneo.

### 11.1 MANCUERNAS ELÁSTICAS EN SOLUCIÓN.

El modelo de mancuernas ha sido útil en el desarrollo del estudio de los cambios de configuración molecular inducidos por el flujo en soluciones diluidas [3,6].

Una mancuerna es una forma muy idealizada de una molécula. Consiste de dos esferas unidas por un resorte al que se le asignan características especiales de acuerdo al grado de refinamiento requerido según sea el caso. Las esferas tienen masas  $m_1$  y  $m_2$  y radios  $a_1$  y  $a_2$  respectivamente. La localización de cada uno de los centros de las esferas está dada por los vectores de posición  $\underline{R}_1$  y  $\underline{R}_2$ , con respecto a un sistema de coordenadas fijo. El vector de configuración o vector extremo-extremo  $\underline{R} = \underline{R}_1 - \underline{R}_2$ , especifica la distancia instantánea entre los centros de las esferas y la orientación de la mancuerna en el espacio. La principal limitación de este modelo se encuentra en esta particularidad, precisamente porque se trata de describir el cambio de conformación de una macromolécula vía la dinámica de un solo vector, es decir, mediante la orientación y la magnitud de  $\underline{R}$ . A pesar de eso el modelo de mancuernas es muy atractivo, principalmente por la facilidad de tratamiento matemático resultante de su simplicidad y por el éxito alcanzado en la descripción de observaciones experimentales.

Cuando una solución polimérica fluye (la suspensión de mancuernas), el movimiento del disolvente provoca cambios en la distribución de configuraciones de las macromoléculas, en tal caso puede escribirse una ecuación de movimiento para cada esfera de la mancuerna (identificadas respectivamente por el subíndice  $i$ ,  $i=1,2$ ). Esta únicamente indica que la suma de las fuerzas involucradas, hidrodinámicas  $\underline{F}^H$ , brownianas  $\underline{F}^B$  e intramoleculares  $\underline{F}^C$ , es igual al producto de su masa por su aceleración. Como el tiempo asociado con la inercia de las masas  $t_m$  es muy pequeño (del orden de  $10^{-10}$  s para Polyox en agua [3]), comparado con el tiempo de

relajamiento macroscópico  $t_p$  (del orden de segundos), la relación entre ambas escalas temporales tiende a cero ( $t_m/t_p \rightarrow 0$ ) y pueden omitirse las fuerzas inerciales en el balance de fuerzas mencionado (proceso en régimen difusivo) [3,23].

$$\underline{F}_1^H + \underline{F}_1^B + \underline{F}_1^C = 0 \quad (II.1)$$

La fuerza browniana  $\underline{F}_1^B$  proviene del movimiento térmico aleatorio de las moléculas del disolvente sobre las esferas. La fuerza ejercida por el disolvente toma la forma

$$\underline{F}_1^B = -k_B T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \underline{R}_1} \quad (II.2)$$

con  $k_B$  - constante de Boltzmann

$T$  - temperatura absoluta del sistema

$\Psi$  - función de distribución configuracional.  $\Psi(\underline{R}_1)$  representa el número de mancuernas que se encuentran en el intervalo  $d\underline{R}_1$  alrededor del punto  $(\underline{R}_1, \underline{R}_2)$ .

La fuerza intramolecular, es decir, la fuerza desarrollada a través del conector para representar la resistencia de las cadenas a la deformación producida por el flujo, puede representarse mediante la expresión de Warner [24].

$$\underline{F}_1^C = \frac{H' \cdot \underline{R}_1}{1 - \underline{R}_1 \cdot \underline{R}_1 / R_0^2} \quad (\underline{R}_1 \cdot \underline{R}_1 < R_0^2) \quad (II.3)$$

con  $H'$  - constante característica del conector

$R_0$  - extensión máxima del conector

$\underline{R}_1 = (\underline{R}_1, \underline{R}_2)$  - vector de configuración o vector extremo-extremo

Esta forma para la fuerza interna de las macromoléculas toma en cuenta la extensión finita de las mismas y permite recobrar el comportamiento de Hooke para pequeñas extensiones ( $\underline{R}_1 \cdot \underline{R}_1 / R_0^2 < 0.2$ ).

La fuerza hidrodinámica que se desarrolla entre la molécula de polímero y el fluido circundante se localiza en los extremos de la mancuerna, de tal forma que éstos constituyen los centros de resistencia



hidrodinámica. De la selección adecuada de la expresión de la fuerza hidrodinámica depende, en gran medida, que la respuesta dinámica de la mancuerna represente correctamente el comportamiento hidrodinámico global de una macromolécula durante el flujo de la solución.

A continuación se presentan las alternativas de la fuerza hidrodinámica en que se fundamentan tanto los modelos como los resultados posteriores. El primer enfoque que permite el establecimiento de una forma de la fuerza hidrodinámica está basado en el método de las fuerzas inducidas propuesto originalmente por Mazur y Bedeaux [25, 26, 27], mientras que el segundo corresponde a una proposición basada en consideraciones de tipo fenomenológico [3]. Es decir, mediante la descripción y el análisis del fenómeno en cuestión, se reúnen en una sola expresión los elementos constitutivos o esenciales de los que depende la fuerza hidrodinámica.

## 11.2 MÉTODO DE LAS FUERZAS INDUCIDAS Y TENSORES DE MOVILIDAD.

### 11.2.1 CONSIDERACIONES GENERALES.

Para poder utilizar el método de las fuerzas inducidas en el cálculo de la fuerza hidrodinámica se recurrirá al subterfugio de considerar a las moléculas de polímero, no como mancuernas sino como una serie de  $n$  esferas unidas por  $n-1$  enlaces o conectores. Lo anterior se hace siguiendo el procedimiento detallado en la referencia 5 para esta clase de modelos. Una vez obtenidas las expresiones de las movilidades para  $n$  esferas, la reducción al caso de mancuernas elásticas es directa.

Las consideraciones fundamentales para aplicar el método de las fuerzas inducidas, que en breve será presentado, son las siguientes:

a) Se considera una suspensión diluida de  $n$  esferas de masa  $m$  y radio  $a$ , suspendidas en un fluido newtoniano incompresible de viscosidad  $\eta$  y densidad  $\rho$ . Los centros de las esferas están unidos por conectores de masa despreciable que no afectan de manera alguna la dinámica del disolvente.

b) Existe un campo de velocidades homogéneo dado por  $\underline{v}^0 = \underline{\beta} \cdot \underline{r}$ , siendo  $\underline{\beta}$  un tensor de segundo orden de traza nula, independiente de la posición pero susceptible a depender del tiempo. En este trabajo se considerará que  $\underline{\beta}$  corresponde al tensor gradiente de velocidades de un flujo extensional en sus tres modalidades: uniaxial, biaxial y planar o hiperbólico.

c) Las esferas que forman las "cadenas poliméricas" representan centros de resistencia hidrodinámica al flujo y se desplazan con una velocidad determinada por el balance de las siguientes fuerzas: hidrodinámicas, brownianas e intramoleculares,  $F_{-1}^H$ ,  $F_{-1}^B$ , y  $F_{-1}^C$  respectivamente (el límite de difusión elimina la consideración de las fuerzas de inercia).

d) La fuerza hidrodinámica promedio que actúa sobre cada esfera  $F_{-1}^H$ , puede ser aproximada por la ley de Stokes generalizada que puede expresarse como

$$F_{-1}^H = -\sum_{j=1}^n \zeta_{1j} (V_{-1} - \beta \cdot R_{-1}) \quad (II.4)$$

siendo  $V_{-1}$  y  $R_{-1}$  la velocidad y el vector de posición de la i-ésima esfera y  $\zeta_{1j}$  el tensor de fricción que incorpora la interacción hidrodinámica entre la i-ésima y la j-ésima esferas [5]. El fenómeno conocido como interacción hidrodinámica se refiere a las perturbaciones del campo de flujo del disolvente causadas por el movimiento de las esferas. Estas perturbaciones se propagan a través del disolvente e influyen en el movimiento de las otras esferas.

A partir de la Ec. (II.1), las fuerzas de fricción  $F_{-1}^H$  se relacionan con las velocidades de las esferas  $V_{-1} = \beta \cdot R_{-1}$ , por (op.cit.)

$$V_{-1} = \beta \cdot R_{-1} - \sum_{j=1}^n \mu_{1j} \cdot F_j^H \quad (II.5)$$

$\mu_{1j}$  son los tensores de movilidad. Los tensores  $\mu_{1j}$  y  $\zeta_{1j}$  están relacionados por la siguiente igualdad que indica que uno es el inverso del otro:

$$\mu_{1j} \cdot \zeta_{jk} = \delta_{1k} \cdot I \quad (II.6)$$

La ecuación de movimiento del disolvente newtoniano es la ecuación de Navier-Stokes

$$\rho \frac{\partial \underline{v}(\underline{r}, t)}{\partial t} + \rho \underline{v}(\underline{r}, t) \cdot \nabla \underline{v}(\underline{r}, t) = - \nabla \underline{P}(\underline{r}, t) \quad (\text{II.7})$$

la condición de incompresibilidad es

$$\nabla \cdot \underline{v}(\underline{r}, t) = 0 \quad (\text{II.8})$$

para  $|\underline{r} - \underline{R}_i(t)| > a$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) con

$$P_{mn} = p \delta_{mn} - \eta \left( \frac{\partial v_m}{\partial r_n} + \frac{\partial v_n}{\partial r_m} \right) \quad (\text{II.9})$$

$\underline{R}_i(t)$  es el centro de la esfera  $i$  al tiempo  $t$ ,  $\underline{v}(\underline{r}, t)$  es el campo de velocidades del disolvente,  $\rho$  y  $\eta$  su densidad y viscosidad newtoniana respectivamente,  $\underline{P}(\underline{r}, t)$  el tensor de presión (negativo del tensor de esfuerzos) y  $p$  la presión hidrostática.

La velocidad de traslación de cada esfera es  $\underline{u}_i(t)$

$$\underline{u}_i(t) = \frac{d\underline{R}_i(t)}{dt} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{II.10})$$

La ecuación de movimiento para cada esfera es

$$m \frac{d\underline{u}_i(t)}{dt} = \underline{F}_i^H(t) + \underline{F}_i^{\text{ext}}(t)$$

que puede escribirse como

$$m \frac{d\underline{u}_i(t)}{dt} = - \int_{S_i(t)} \underline{P}(\underline{r}, t) \cdot \underline{n}_i dS + \underline{F}_i^{\text{ext}}(t) \quad (\text{II.11})$$

$\underline{F}_i^H(t)$  y  $\underline{F}_i^{\text{ext}}(t)$  son respectivamente la fuerza ejercida por el disolvente y la fuerza externa que actúa sobre la esfera  $i$  al tiempo  $t$ , ( $\underline{F}_i^{\text{ext}}(t)$  incluye el efecto de los conectores);  $S_i$  es la superficie de la esfera al tiempo  $t$  y  $\underline{n}_i$  un vector unitario normal a ésta con sentido hacia el exterior de la misma.

En la superficie de cada esfera se verifica la condición de adherencia entre la superficie sólida y el fluido newtoniano.

$$\underline{V}(\underline{r}, t) = \underline{u}_i(t) \text{ para } |\underline{r} - \underline{R}_i(t)| = a \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (11.12)$$

En ausencia de las esferas puede suponerse que el flujo del disolvente es extensional estacionario según la relación

$$\underline{V}^0(\underline{r}) = \underline{\beta}^0 \cdot \underline{r} \quad (11.13)$$

y la presión debida al movimiento del fluido es  $p_0 = -\frac{1}{2} \rho \underline{r} \cdot \underline{\beta}^0 \cdot \underline{\beta}^0 \cdot \underline{r}$ .

### 11.2.2 METODO DE LAS FUERZAS INDUCIDAS.

La situación descrita por las ecuaciones anteriores puede ser sustituida por un problema completamente equivalente mediante la aplicación del concepto de fuerzas inducidas [25, 26, 27].

El concepto de fuerzas inducidas es equivalente al empleado en electromagnetismo para calcular potenciales electrostáticos en un sistema con superficies conductoras de geometrías diversas y cargas fijas. La técnica utilizada está basada en encontrar un conjunto de cargas ficticias (cargas imagen) que, junto con la distribución de cargas reales, permita satisfacer las condiciones de frontera y obtener el potencial electrostático de manera más simple.

El potencial electrostático  $\phi$  se escribe de la forma siguiente:

$$\phi = \text{distribución de} \quad + \quad \text{distribución de} \\ \text{cargas reales} \quad \quad \quad \text{cargas ficticias}$$

La idea básica es que las cargas imagen representen de algún modo el comportamiento de las otras cargas o del material en forma global; de acuerdo con esto, las cargas imagen se localizan fuera de la región en que se trata de encontrar el potencial electrostático o el campo eléctrico. Los detalles de la distribución de las cargas fuera de la región son desconocidos, solamente se conoce el potencial producido por ella en la superficie en cuestión [28, 29].

En el caso del problema que aquí se discute, las fuerzas ficticias o inducidas se incluyen en la ecuación de Navier-Stokes para evaluar el

efecto de la presencia de las esferas en el movimiento del fluido. Dentro de este contexto se obtiene una expresión de la fuerza sobre las esferas en términos de su velocidad y del campo de velocidades en ausencia de éstas, sin un conocimiento exacto de las fuerzas inducidas  $F_1^{ind}(r, t)$  y del campo de velocidades real  $V(r, t)$ . La ventaja de este método radica en que no es necesario construir de manera explícita la solución del campo de velocidades para el cálculo de la fuerza de arrastre. Es decir, la manera de relacionar la  $F_1^H$  con  $V(r, t)$  es mediante la introducción de las fuerzas inducidas.

Se define la perturbación del campo de velocidades debido a la presencia de las esferas como  $\delta V = V - V^0$ ; a continuación se sustituye esta expresión en la ecuación de movimiento del disolvente y en la ecuación de continuidad. Ecs. II.7 y II.8 respectivamente, para linealizarlas en la perturbación e introducir el concepto de fuerzas inducidas. Hecho lo anterior, el problema queda expresado de la manera siguiente

$$\rho \frac{\partial V}{\partial t} + \rho \beta^0 \cdot \nabla V - \eta \nabla^2 V = -\nabla p^* - \rho \underline{r} \cdot \beta^0 \cdot \nabla V + \sum_{j=1}^n \underline{F}_j^{ind} \quad (II.14)$$

$$\nabla \cdot V = 0 \quad (II.15)$$

en II.14,  $p^* = p - \frac{1}{2} \rho \underline{r} \cdot \beta^0 \cdot \beta^0 \cdot \underline{r}$  representa una presión modificada.

Además

$$V(r, t) = u_1(t) \quad \text{para } |r - R_1(t)| < a \quad (II.16a)$$

$$p^* = -\rho \underline{r} \cdot \beta^0 \cdot u_1(t) \quad \text{para } |r - R_1(t)| < a \quad (II.16b)$$

$$F_1^{ind}(r, t) = 0 \quad \text{para } |r - R_1(t)| > a \quad (II.16c)$$

garantizan que  $F_1^{ind}(r, t)$  sean fuerzas de superficie.

Mediante la aplicación del teorema de Gauss y a partir de las ecuaciones (II.8 a II.16c), es factible expresar las fuerzas  $F_1^H$  en términos de las fuerzas inducidas.

$$F_1^H(t) = - \int_{S_1(t)} P(r, t) \cdot n_1 dS = - \int_{|r - R_1(t)| < a} \nabla \cdot P \, dr$$

$$\underline{F}_1^H(t) = \frac{4}{3}\pi\rho a^3 \underline{g}^0 \cdot \{u_1(t) - \beta^0 \cdot R_1(t)\} - \int_{|r-R_1(t)| < a} \underline{F}_1^{Ind}(r,t) d\underline{r} \quad (II.17)$$

La ecuación II.17 indica que la fuerza hidrodinámica que actúa sobre la esfera  $i$  se compone de dos términos, uno de ellos se debe al movimiento de la esfera y el otro a las fuerzas inducidas cuya acción se extiende al interior de ésta.

La solución formal de las ecuaciones II.14 y II.15 permite eliminar a las fuerzas inducidas y expresar las fuerzas de arrastre  $\underline{F}_1^H$ , en términos del campo de velocidades  $\underline{V}_1$ .

La transformación de las ecuaciones II.14 y II.15 al espacio de Fourier proporciona las siguientes expresiones:

Transformación de Fourier empleada

$$\phi(\underline{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\underline{r} e^{i(\omega t - \underline{k} \cdot \underline{r})} \phi(\underline{r}, t)$$

Ecuación de Navier-Stokes en el espacio de Fourier

$$(-i\omega\rho \underline{1} + \rho\beta^0 + \eta k^2 \underline{1}) \cdot \underline{V}(\underline{k}, \omega) = -ik\rho \cdot (\underline{k}, \omega) + \rho \underline{k} \cdot \beta^0 \cdot \frac{\partial \underline{V}}{\partial \underline{k}}(\underline{k}, \omega) + \sum_{j=1}^n \underline{F}_j^{Ind}(\underline{k}, \omega) \quad (II.18)$$

y

$$\underline{k} \cdot \underline{V}(\underline{k}, \omega) = 0 \quad (II.19)$$

la ecuación de continuidad en el mismo espacio que permite que la velocidad se exprese como

$$\underline{V}(\underline{k}, \omega) = (\underline{1} - \hat{\underline{k}}\hat{\underline{k}}) \cdot \underline{V}(\underline{k}, \omega) \quad (II.20)$$

$\hat{\underline{k}}$  denota un vector unitario en la dirección de  $\underline{k}$ . Aplicando el operador  $(\underline{1} - \hat{\underline{k}}\hat{\underline{k}})$  a ambos lados de la ecuación II.18, junto con la II.20 y mediante un proceso iterativo, es posible obtener una expresión que relacione  $\underline{V}(\underline{k}, \omega)$  con las fuerzas inducidas en el espacio  $(\underline{k}, \omega)$ . Esta expresión es la siguiente:

$$\underline{V}(\underline{k}, \omega) = \underline{V}^0(\underline{k}) + \left\{ G(\underline{k}, \omega) + \rho G(\underline{k}, \omega) \cdot (\underline{k} \cdot \underline{\beta}^0 \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{k}}) \cdot G(\underline{k}, \omega) + \dots \right\} \cdot \sum_{j=1}^n \hat{F}_j^{1nd}(\underline{k}, \omega) \quad (II.21)$$

siendo

$$\sum_{j=1}^n \hat{F}_j^{1nd}(\underline{k}, \omega) = \sum_{j=1}^n e^{[-i\underline{k} \cdot \underline{R}_j(\omega)]} \underline{F}_j^{1nd}(\underline{k}, \omega) \quad (II.22)$$

y  $G(\underline{k}, \omega)$  el propagador, definido por

$$G(\underline{k}, \omega) = (\underline{I} - \hat{\underline{k}}\hat{\underline{k}}) \cdot (-i\omega \underline{I} + \rho \underline{\beta}^0 + \eta k^2 \underline{I})^{-1} \cdot (\underline{I} - \hat{\underline{k}}\hat{\underline{k}}) \quad (II.23)$$

El campo de velocidades promedio del disolvente evaluado en la superficie de cada una de las  $n$  esferas es [5]

$$\overline{v_i(t)} = \frac{1}{4\pi a^2} \int \underline{V}(\underline{r}, t) \delta(|\underline{r} - \underline{R}_i(t)| - a) d\underline{r}, \quad (i=1, 2, \dots) \quad (II.24)$$

Promediando la ecuación II.18 según la expresión anterior transformada al espacio de Fourier, se obtiene

$$\underline{u}_i(\omega) = \underline{\beta}^0 \cdot \underline{R}_i(\omega) + (6\pi\eta a)^{-1} \sum_{j=1}^n \frac{3\eta a}{(8\pi^2)} \int \int_{-\infty}^{\infty} k^2 \left\{ G(\underline{k}, \omega) + \rho G(\underline{k}, \omega) \cdot (\underline{k} \cdot \underline{\beta}^0 \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{k}}) \cdot G(\underline{k}, \omega) + \dots \right\} \frac{\text{sen}ka}{ka} \cdot e^{[-i\underline{k} \cdot \underline{R}_{ij}(\omega)]} \underline{F}_j^{1nd}(\underline{k}, \omega) d\underline{k} d\underline{k} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (II.25)$$

en esta última expresión se ha introducido al vector distancia relativa entre las esferas  $i$  y  $j$ , definido como  $\underline{R}_{ij} = \underline{R}_i - \underline{R}_j$ , otras definiciones de utilidad posterior son:  $\hat{R}_{ij} = \underline{R}_{ij}/R_{ij}$  y  $\epsilon_{ij} = a/R_{ij}$ .  $R_{ij}$  es la magnitud del vector  $\underline{R}_{ij}$  y  $\hat{R}_{ij}$  el vector unitario en la dirección del mismo vector.

Como consecuencia de las características del tensor gradiente de velocidades relativo a flujos extensionales,  $\underline{\beta}^0$  es diagonal y por consiguiente puede ser expresado como

$$\underline{\underline{\beta}}^0 = \sum_{i=1}^3 \beta_i \underline{\underline{e}}_i \underline{\underline{e}}_i \quad (11.26)$$

los  $\beta_i$  son números reales y corresponden a los valores propios de  $\underline{\underline{\beta}}^0$ . A su vez los  $\underline{\underline{e}}_i$  son los vectores propios del mismo tensor y forman un conjunto ortonormal.

Sustituyendo la ecuación 11.26 en 11.23, puede demostrarse que el propagador toma la siguiente forma [30]

$$G(\underline{\underline{k}}, \omega) = \frac{1}{\eta} (\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{\hat{k}}\hat{k})} \cdot \frac{\underline{\underline{e}}_1 \underline{\underline{e}}_1}{k^2 + \alpha_1^2} \cdot (\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{\hat{k}}\hat{k})} \quad (11.27)$$

$$\alpha_m = \left( \frac{\beta_m - i\omega}{\nu} \right)^{1/2} \quad (11.28)$$

$\nu = \eta/\rho$  es la viscosidad cinemática del disolvente. Las  $\alpha_m$  ( $\text{Re } \alpha_m \geq 0$ ,  $m=1,2,3$ ) son longitudes de penetración inversas dependientes de las direcciones principales de  $\underline{\underline{\beta}}^0$ , es decir, son los inversos de las distancias medias en la dirección de  $\underline{\underline{e}}_i$ , en que pueden ser observadas variaciones en el campo de velocidades del disolvente no perturbado [5]. Nótese que esta cantidad incluye efectos del tipo de flujo  $\beta_m$ , del disolvente  $\nu$ , y del tiempo  $i\omega$  (en el espacio de Fourier).

De la ecuación (11.17), se tiene

$$\underline{\underline{F}}_1^H(\omega) = \frac{4}{3} \pi \rho a^3 \underline{\underline{\beta}}^0 \cdot [\underline{\underline{u}}_1(\omega) - \underline{\underline{\beta}}^0 \cdot \underline{\underline{R}}_1(\omega)] - \underline{\underline{F}}_1^{\text{ind}}(\underline{\underline{k}}=0, \omega) \quad (11.29)$$

La aproximación más simple para las movillidades, en la cual se considera la dependencia del gradiente de velocidades, corresponde a la conocida como "aproximación de fuerza puntual". Tomando en cuenta que en la superficie de la esfera  $\underline{\underline{u}}_1 = \underline{\underline{\beta}}^0 \cdot \underline{\underline{R}}_1$  (Ec. 11.12), se verifica que la fuerza total de arrastre ejercida por el fluido sobre la  $i$ -ésima esfera mantiene una distribución constante en la superficie de ésta y es  $\underline{\underline{F}}_1^H(\omega) = -\underline{\underline{F}}_1^{\text{ind}}(\underline{\underline{k}}=0, \omega)$ . Lo anterior es equivalente a retener solamente el primer término en la expansión de multipolos de las fuerzas inducidas con respecto a  $\underline{\underline{k}}$ . O de otra manera, la "aproximación de fuerza puntual" es consistente con mantener solamente los términos hasta de primer orden en  $\alpha_m$  para el cálculo de las movillidades [3]. De la combinación de las Ecs. 11.25 y



II.29 previa aplicación de la aproximación mencionada, resulta

$$\underline{u}_1(\omega) - \underline{\beta}^0 \cdot \underline{R}_1(\omega) = -(6\pi\eta a)^{-1} \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{3}{8\pi} \sum_{i=1}^3 \int (\underline{I}_i - \hat{k}\hat{k}) \cdot \underline{\hat{e}}_i \cdot \right.$$

$$\left. \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[k \sin(ka) \cos(kR_{1j} \frac{k \cdot \hat{R}_{1j}}{|\hat{R}_{1j}|})]}{k^2 + \alpha_1^2} dk \right) \underline{\hat{e}}_i \cdot (\underline{I}_i - \hat{k}\hat{k}) d\hat{k} \right\} F_{ij}^H(\omega)$$

$$\underline{u}_1(\omega) - \underline{\beta}^0 \cdot \underline{R}_1(\omega) = - \sum_{j=1}^n \underline{\mu}_{1j} \cdot F_{ij}^H(\omega) \quad (II.30)$$

Las movillidades  $\underline{\mu}_{1j}$  son expresiones algebraicas que dependen de  $a$ ,  $R_{1j}$ ,  $\underline{\beta}^0$  y de  $\nu$  [5, 32].

Después de efectuar las integraciones indicadas en II.30, se expanden las expresiones resultantes en potencias de  $\alpha_1 a$ , término que, bajo condiciones experimentales ordinarias es pequeño en comparación con la unidad [27], y de  $\epsilon_{1j}$ , conservando únicamente los términos de primer orden. Las expresiones finales para el tensor de movillidades son las siguientes:

$$\underline{\mu}_{11} = (6\pi\eta a)^{-2} \sum_{q=1}^3 \left( 1 - \frac{7}{10} \alpha_q a - \frac{1}{10} \sum_{q=1}^3 \alpha_q a \right) \underline{\hat{e}}_q \cdot \underline{\hat{e}}_q, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (II.31)$$

$$\underline{\mu}_{1j} = (6\pi\eta a)^{-1} (\lambda_{1j} \underline{I}_i + \gamma_{1j} \hat{R}_{1j} \hat{R}_{1j}), \quad (i, j=1, 2, \dots, n; i \neq j) \quad (II.32)$$

con

$$\lambda_{1j} = \frac{3}{4} \sum_{i=1}^3 \left\{ (\hat{R}_{1j} \cdot \underline{\hat{e}}_i)^2 \left( \frac{7}{15} \alpha_i a - \frac{1}{2} \epsilon_{1j} \right) + \frac{1}{2} \epsilon_{1j} - \frac{9}{15} \alpha_i a \right\} \quad (i, j=1, 2, \dots, n; i \neq j) \quad (II.33)$$

$$\gamma_{1j} = \frac{3}{4} \sum_{i=1}^3 \left\{ (\hat{R}_{1j} \cdot \underline{\hat{e}}_i)^2 \left( \frac{5}{2} \epsilon_{1j} - \frac{7}{5} \alpha_i a \right) + \frac{7}{15} \alpha_i a - \frac{1}{2} \epsilon_{1j} \right\} \quad (i, j=1, 2, \dots, n; i \neq j) \quad (II.34)$$

Por consiguiente, los tensores de fricción al depender de las direcciones principales del gradiente de velocidades poseen anisotropía

espacial como consecuencia de las interacciones hidrodinámicas, y se obtienen directamente de la ecuación (II.6).

### II.2.3 TENSORES DE MOVILIDAD. MANCUERNAS ELÁSTICAS, $n=2$ .

Las expresiones de los tensores de fricción y movilidades pueden ser reducidas al caso de una suspensión de mancuernas elásticas,  $n=2$ . Aunque estos modelos son muy sencillos, son capaces de describir adecuadamente muchos fenómenos y permiten relacionar propiedades moleculares con fenómenos macroscópicos [3,33].

Todas las suposiciones establecidas con anterioridad para las cadenas formadas por múltiples esferas y conectores mantienen su validez en este caso,  $n=2$ . Sólo se modifica el hecho de que ahora son mancuernas y que si  $R_{eq}$  denota su longitud al equilibrio, debe cumplirse  $(a/R_{eq}) < \frac{1}{2}$  para evitar la interpenetración entre esferas.

Los tensores gradiente de velocidad para los flujos extensionales considerados son:

$$a) \text{ Flujo extensional uniaxial } \underline{\underline{\beta}}^0 = \frac{\beta}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.35a})$$

$$b) \text{ Flujo extensional biaxial } \underline{\underline{\beta}}^0 = \frac{\beta}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.35b})$$

$$c) \text{ Flujo extensional planar } \underline{\underline{\beta}}^0 = \beta \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.35c})$$

Como resultado del carácter de identidad de las esferas que constituyen las mancuernas se cumplen las igualdades siguientes:  $\underline{\underline{\mu}}_{11} = \underline{\underline{\mu}}_{22}$  y  $\underline{\underline{\mu}}_{12} = \underline{\underline{\mu}}_{21}$  [32]. La reducción de las ecuaciones II.31-II.34 para los flujos especificados lleva a las expresiones que a continuación se presentan.

Flujo extensional uniaxial

$$\underline{\mu}_{11} - \underline{\mu}_{12} = (6\pi\eta a)^{-1} \left( \underline{I} - \frac{3a}{4R} (\underline{I} + \hat{\underline{R}}\hat{\underline{R}}) - \sqrt{2}\alpha_1 a \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{3}{4} \left( \frac{7}{15} \frac{R_x^2}{R^2} - \frac{9}{15} \right) \underline{I} + \frac{3}{4} \left( \frac{7}{15} - \frac{7}{5} \frac{R_x^2}{R^2} \right) \hat{\underline{R}}\hat{\underline{R}} \right) \quad (11.36)$$

Flujos biaxial y planar

$$\underline{\mu}_{11} - \underline{\mu}_{12} = (6\pi\eta a)^{-1} \left( \underline{I} - \frac{3a}{4R} (\underline{I} + \hat{\underline{R}}\hat{\underline{R}}) - \alpha_1 a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{3}{4} \left( \frac{R_x^2 + R_y^2}{R^2} - \frac{6}{5} \right) \underline{I} + \frac{3}{4} \left( \frac{14}{15} - \frac{7}{5} \frac{R_x^2 + R_y^2}{R^2} \right) \hat{\underline{R}}\hat{\underline{R}} \right) \quad (11.37)$$

con  $\underline{R} = (R_x, R_y, R_z)$  y  $R$  la magnitud de  $\underline{R}$ .

Debe observarse que en las dos expresiones anteriores los dos primeros términos corresponden respectivamente a las movillidades debidas a esferas de Stokes, en primer lugar y a la aproximación de Oseen en segundo [34,6]. Es decir, ambas ecuaciones contienen como primeros sumandos los siguientes:

Término de Stokes  $\underline{\Sigma} = (6\pi\eta a)^{-1} \underline{I}$

Tensor de Oseen  $\underline{\Omega} = (8\pi\eta R)^{-1} (\underline{I} + \hat{\underline{R}}\hat{\underline{R}})$

El resto de los términos tienen como factor común el producto  $\alpha_1 a$ , que combina simultáneamente los efectos del tamaño finito de las esferas, del tipo de flujo, del disolvente y del tiempo sobre la fuerza de fricción. En forma simplificada las movillidades pueden escribirse como

$$\underline{A} = \underline{\mu}_{11} - \underline{\mu}_{12} = \underline{\Sigma} + \underline{\Omega} + \alpha_1 a f'(\underline{R}\underline{R}) \quad (11.38)$$

Asimismo, nótese que  $\underline{A}$  es independiente del conector utilizado, el cual representa la naturaleza dinámica interna de la mancuerna.

### 11.3 MODELO DE DIFUSIÓN PARA LA SUSPENSIÓN DE MANCUERNAS CON INTERACCIÓN HIDRODINÁMICA.

Combinando las expresiones de las fuerzas correspondientes a cada una de las esferas, según la ecuación 11.1, y empleando simultáneamente la ecuación de continuidad para la función de distribución

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{R}' \psi) = 0 \quad (11.39)$$

se obtiene la ecuación de difusión (1,6), la cual es una ecuación diferencial parcial para la función de distribución de la configuración de las mancuernas en el campo de flujo considerado.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \underline{R}'} \cdot \left( \underline{\beta} \cdot \underline{R}' - 2 \underline{A} \cdot \underline{R}' \right) \psi + 2k_B T \frac{\partial}{\partial \underline{R}'} \cdot \underline{A} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{R}'} \psi \quad (11.40)$$

El segundo sumando del miembro derecho es el término difusivo propiamente dicho. Nótese que el coeficiente de difusión, en este caso con características tensoriales, es  $\underline{D} = 2k_B T \underline{A}$ .

De este modo el método de las fuerzas inducidas ha permitido obtener un coeficiente de difusión que contiene, entre otros factores, la influencia de la interacción hidrodinámica en el flujo de la solución y por ende depende de la conformación de la mancuerna, a diferencia del coeficiente de difusión constante  $D = 2k_B T (6\pi\eta a)^{-1}$  que aparece en otros modelos [6].

A continuación se introduce el siguiente conjunto de variables adimensionales:

Vector de configuración

$$\underline{R} = \frac{\underline{R}'}{R_0} = \frac{\underline{R}'}{N a}$$

$$\text{Tiempo} \quad t = \frac{t'}{\lambda_H} \quad (\text{II.41})$$

$$\text{Rapidez de extensión} \quad \dot{c} = \lambda_H \dot{c}'$$

$$\text{Esfuerzo} \quad \tau = \frac{\tau'}{3k_B T c' N}$$

$$\text{Gradiente de velocidades} \quad \underline{\underline{L}} = \lambda_H \underline{\underline{\beta}}^0$$

El tiempo de relajación está definido como

$$\lambda_H = \frac{\zeta_0 (R_0)^2}{12Nk_B T} \quad (\text{II.42})$$

N es el número de subunidades estadísticas de que consta la cadena polimérica y cada subunidad posee una longitud  $a'$ , así, N es proporcional al peso molecular y  $Na'$  es la longitud total de la mancuerna extendida;  $c'$  define al número de mancuernas por unidad de volumen de solución;  $\zeta_0 = 6\pi\eta a$  representa el coeficiente de fricción de Stokes para una esfera de radio  $a$ . La rapidez de extensión  $\dot{c}'$  equivale a la variable  $\beta$  de las ecuaciones II.35.

La ecuación de difusión adimensional es

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \underline{\underline{R}}} \cdot \left\{ \frac{1}{3N} f(\underline{\underline{R}}) \frac{\partial \psi}{\partial \underline{\underline{R}}} + \left( Hf(\underline{\underline{R}}) \cdot \underline{\underline{R}} - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{R}} \right) \psi \right\} \quad (\text{II.43})$$

donde  $f(\underline{\underline{R}})$  corresponde al término proveniente de las movibilidades en el espacio del tiempo y  $H = 1/(1 - \underline{\underline{R}} \cdot \underline{\underline{R}})$  es el factor de Warner.

Puede generarse una ecuación de cambio para el tensor  $\underline{\underline{R}}$ , al multiplicar la Ec. II.43 por esta cantidad y promediar la ecuación resultante en el espacio  $\underline{\underline{R}}$ , de conformidad con la siguiente relación que define al valor promedio de una variable dinámica  $\langle P(\underline{\underline{R}}) \rangle$  (procedimiento de Peterlin) [3,6]

$$\langle P \rangle = \int_{\underline{\underline{V}}} P(\underline{\underline{R}}, t') \psi(\underline{\underline{R}}, t') d\underline{\underline{R}} \quad (\text{II.44})$$

con las siguientes aproximaciones ( $P_a, P_b, P_d, P_g$  son también variables dinámicas dependientes de  $\underline{\underline{R}}$ )

$$\langle P_a P_b P_d P_g \rangle = \langle P_a P_b \rangle \langle P_d P_g \rangle$$

$$\langle P_a^2 P_b^2 P_d P_g \rangle = \langle P_a^2 \rangle \langle P_b^2 \rangle \langle P_d P_g \rangle$$

La ecuación de variación de  $\langle RR \rangle$  es

$$\frac{d}{dt} \langle RR \rangle = \langle \underline{L} \cdot RR \rangle + \langle RR \cdot \underline{L}^T \rangle - \left\langle \frac{2f(RR) \cdot RR}{1-R \cdot R} \right\rangle + \frac{2}{3N} \left\langle \frac{\partial}{\partial R} \cdot f(RR) RR \right\rangle \quad (II.45)$$

Al sustituir las expresiones de  $f(RR)$  para cada clase de los flujos extensionales se obtienen sistemas de ecuaciones diferenciales para los nueve componentes del tensor  $\langle RR \rangle$  y una relación adicional para la magnitud del vector de configuración de la mancuerna (la traza del mismo tensor):

$$\langle R^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle \quad (II.46)$$

Para flujo biaxial ( $\dot{\epsilon} < 0$ ) el sistema de ecuaciones es el siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle R_x^2 \rangle = & -X_1 X_4 \langle R_x^2 R_x^2 \rangle + \left[ X + \frac{9\alpha_1 a}{10} X_1 - \dot{\epsilon} \right] \langle R_x^2 \rangle - X_1 X_4 \left( \langle R_{xy} R_{yx} \rangle + \langle R_{xz} R_{zx} \rangle \right) + \\ & \frac{2}{3N} \left( X_3 - \frac{9\alpha_1 a}{10} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle R_y^2 \rangle = & -X_1 X_4 \langle R_y^2 R_y^2 \rangle + \left[ X + \frac{9\alpha_1 a}{10} X_1 - \dot{\epsilon} \right] \langle R_y^2 \rangle - X_1 X_4 \left( \langle R_{yx} R_{xy} \rangle + \langle R_{yz} R_{zy} \rangle \right) + \\ & \frac{2}{3N} \left( X_3 - \frac{9\alpha_1 a}{10} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle R_z^2 \rangle = & -X_1 X_4 \langle R_z^2 R_z^2 \rangle + \left[ X + 2\dot{\epsilon} \right] \langle R_z^2 \rangle - X_1 X_4 \left( \langle R_{zx} R_{xz} \rangle + \langle R_{zy} R_{yz} \rangle \right) + \\ & \frac{1}{3N} \left( 2X_3 - \frac{7}{5} \alpha_1 a \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} \langle R_{xy} \rangle = \left[ X + \frac{9\alpha_1 a}{10} X_1 - X_1 X_4 (\langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle) - \dot{\epsilon} \right] \langle R_{xy} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{xz} R_{zy} \rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle R_{yx} \rangle = \left[ X + \frac{9\alpha_1 a}{10} X_1 - X_1 X_4 (\langle R_y^2 \rangle + \langle R_x^2 \rangle) - \frac{c}{2} \right] \langle R_{yx} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{yz} R_{zx} \rangle \quad (II.47)$$

$$\frac{d}{dt} \langle R_{xz} \rangle = \left[ X + \frac{9\alpha_1 a}{10} X_1 - X_1 X_4 (\langle R_x^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle) + \frac{c}{2} \right] \langle R_{xz} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{xy} R_{yz} \rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle R_{zx} \rangle = \left[ X + \frac{7\alpha_1 a}{15NR^2} - X_1 X_4 (\langle R_z^2 \rangle + \langle R_x^2 \rangle) + \frac{c}{2} \right] \langle R_{zx} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{zy} R_{yx} \rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle R_{yz} \rangle = \left[ X + \frac{9\alpha_1 a}{10} X_1 - X_1 X_4 (\langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle) + \frac{c}{2} \right] \langle R_{yz} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{yx} R_{xz} \rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle R_{zy} \rangle = \left[ X + \frac{7\alpha_1 a}{15NR^2} - X_1 X_4 (\langle R_z^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle) + \frac{c}{2} \right] \langle R_{zy} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{zx} R_{xy} \rangle$$

siendo

$$X_1 = 2\langle H \rangle$$

$$X_3 = 1 - \frac{3}{4} a \left( \frac{1}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} + \alpha_1 \left[ \frac{7}{15} \left( 1 - \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right) - \frac{6}{5} \right] \right)$$

(II.48)

$$X_4 = -\frac{3}{4} a \left( \frac{1}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} + \alpha_1 \left[ \frac{14}{15} - \frac{7}{5} \left( 1 - \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right) \right] \right)$$

$$X = \frac{2}{3N} \left[ X_3 + \left[ \frac{3}{4} \frac{a}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} \left( \frac{1}{\langle R^2 \rangle} - 1 \right) + \frac{7}{5} \alpha_1 a \left( -\frac{1}{2} \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} - 1 + \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right) \right) \right] - X_1 X_3 \right]$$

El sistema de ecuaciones para flujo planar es completamente similar. Sólo se diferencia del anterior en los términos que corresponden a los componentes del tensor  $\beta^0$ , como puede apreciarse de la comparación entre

las ecuaciones (11.35b) y (11.35c).

Para flujo uniaxial ( $b=0$ ) el sistema de ecuaciones es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle R_x^2 \rangle &= -X_1 X_4 \langle R_x^2 R_x^2 \rangle + \left[ X - \dot{t} \right] \langle R_x^2 \rangle - X_1 X_4 \left( \langle R_{xy} R_{yx} \rangle + \langle R_{xz} R_{zx} \rangle \right) + \frac{2}{3N} X_3 \\
 \frac{d}{dt} \langle R_y^2 \rangle &= -X_1 X_4 \langle R_y^2 R_y^2 \rangle + \left[ X - \dot{t} \right] \langle R_y^2 \rangle - X_1 X_4 \left( \langle R_{yx} R_{xy} \rangle + \langle R_{yz} R_{zy} \rangle \right) + \frac{2}{3N} X_3 \\
 \frac{d}{dt} \langle R_z^2 \rangle &= -X_1 X_4 \langle R_z^2 R_z^2 \rangle + \left[ X + \frac{\sqrt{2\alpha_1} a}{5} \left( 4X_1 - \frac{7}{3N \langle R^2 \rangle} \right) + 2\dot{t} \right] \langle R_z^2 \rangle - \\
 &\quad X_1 X_4 \left( \langle R_{zx} R_{xz} \rangle + \langle R_{zy} R_{yz} \rangle \right) + \frac{2}{3N} X_3 - \frac{S\sqrt{2\alpha_1} a}{15N} \\
 \frac{d}{dt} \langle R_{xy} \rangle &= \left[ X - X_1 X_4 (\langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle) - \dot{t} \right] \langle R_{xy} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{xz} R_{zy} \rangle \\
 \frac{d}{dt} \langle R_{yx} \rangle &= \left[ X - X_1 X_4 (\langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle) - \dot{t} \right] \langle R_{yx} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{yz} R_{zx} \rangle \\
 \frac{d}{dt} \langle R_{xz} \rangle &= \left[ X - X_1 X_4 (\langle R_x^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle) + \frac{\dot{t}}{2} \right] \langle R_{xz} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{xy} R_{yz} \rangle \\
 \frac{d}{dt} \langle R_{zx} \rangle &= \left[ X + \frac{2\sqrt{2\alpha_1} a}{5} \left( 2X_1 - \frac{7}{6N \langle R^2 \rangle} \right) - X_1 X_4 (\langle R_z^2 \rangle + \langle R_x^2 \rangle) + \frac{\dot{t}}{2} \right] \langle R_{zx} \rangle - \\
 &\quad X_1 X_4 \langle R_{zy} R_{yx} \rangle \\
 \frac{d}{dt} \langle R_{yz} \rangle &= \left[ X - X_1 X_4 (\langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle) + \frac{\dot{t}}{2} \right] \langle R_{yz} \rangle - X_1 X_4 \langle R_{yx} R_{xz} \rangle \\
 \frac{d}{dt} \langle R_{zy} \rangle &= \left[ X + \frac{2\sqrt{2\alpha_1} a}{5} \left( 2X_1 - \frac{7}{6N \langle R^2 \rangle} \right) - X_1 X_4 (\langle R_z^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle) + \frac{\dot{t}}{2} \right] \langle R_{zy} \rangle - \\
 &\quad X_1 X_4 \langle R_{zx} R_{xy} \rangle
 \end{aligned}
 \tag{11.49}$$

con

$$X_1 = 2\langle H \rangle$$

$$X_3 = 1 - \frac{3}{4} a \left\{ \frac{1}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} + \sqrt{2\alpha_1} \left[ \frac{7}{15} \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} - \frac{9}{15} \right] \right\}$$



$$X_3 = -\frac{3}{4}a \left\{ \frac{1}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} + \sqrt{2}\alpha_1 \left[ \frac{7}{15} - \frac{7}{5} \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right] \right\}$$

$$X = \frac{2}{3N} \left[ X_4 + \left[ \frac{3}{4} \frac{a}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} \left( \frac{1}{\langle R^2 \rangle} - 1 \right) + \frac{7}{10} \sqrt{2}\alpha_1 a \left\{ \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 R^2 \rangle} - 1 + 3 \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right\} \right] \right] - X_1 X_3$$

#### 11.4 ENFOQUE FENOMENOLÓGICO.

El proceso de extensión de una macromolécula desde una configuración de ovillo, sin flujo, hasta otra completamente alargada por efecto del flujo, incluye cambios morfológicos y de orientación de la macromolécula. Esta va transformándose de una configuración esférica a otra elipsoidal y la orientación final corresponde a la de la dirección principal del flujo. Al proseguir la deformación la macromolécula continúa alargándose hasta alcanzar su máxima extensión. Se observa una transición que puede ser gradual o súbita, dependiendo del valor del número de subunidades estadísticas, entre mayor sea  $N$  es más drástica o rápida la transición [41]. La naturaleza de ésta puede describirse mediante las siguientes etapas: I. configuración de equilibrio, II. configuración deformada, III. mancuerna parcialmente alargada y IV. mancuerna completamente extendida.

Es claro que el tipo de flujo desempeña un papel importante en el grado de extensión de las macromoléculas. Los conceptos de "flujo fuerte" y "flujo débil" se utilizan para distinguir entre movimientos capaces de lograr grandes distorsiones de las moléculas con respecto a su configuración inicial y aquellos que no pueden producir tales deformaciones. El flujo cortante simple es un flujo débil, mientras que los extensionales son flujos fuertes [41]. Así pues, puede hablarse de la "intensidad de un flujo", al referirse a la capacidad de éste para producir deformaciones en las macromoléculas.

Los modelos reológicos utilizados en esta sección son tres versiones del modelo de mancuerna. La razón principal para su utilización es su capacidad para describir los cambios de conformación de las mancuernas a lo

largo de la región de flujo.

La primera y más simple de las versiones tiene un coeficiente de fricción constante y un conector cuya tensión varía linealmente con su extensión. El hecho de que el coeficiente de fricción sea constante significa que éste permanece inalterado, independientemente de la extensión de la mancuerna, es decir, no se toman en cuenta las contribuciones a la fricción debidas a los cambios de forma y de orientación mencionadas con anterioridad. A un coeficiente de fricción con estas características se le llama isotrópico y, en caso contrario, anisotrópico.

#### 11.4.1 MODELO DE MANCUERNAS CON CONECTOR LINEAL.

Como se indicó en los párrafos anteriores, la versión más simple del modelo de mancuernas corresponde a la que contiene un conector lineal y elástico (de Hooke) y un coeficiente de fricción constante. En este caso, durante el flujo de la solución, la mancuerna puede alargarse indefinidamente y todas las funciones materiales obtenidas en un flujo cortante simple son independientes de la rapidez de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) [6]. Aunque estos resultados no concuerdan con el comportamiento real de las soluciones poliméricas, la mancuerna de Hooke sirve como referencia a partir de la cual se hacen modificaciones para obtener mejores predicciones de las propiedades de flujo en términos de cambios de configuraciones.

#### 11.4.2 MODELOS DE MANCUERNAS CON CONECTOR NO LINEAL (MODELOS ISOTRÓPICO Y ANISOTRÓPICO).

El conector no lineal que cumple con la expresión de Warner (Ec. 11.3), garantiza, como fue mencionado con anterioridad, la extensión finita de la mancuerna y es la base de toda una familia de modelos conocidos, en términos generales, como mancuernas elásticas no lineales de extensión finita (op.cit.). Además de la ventaja que representa la longitud molecular finita con la consecuente inclusión de la tensión intramolecular, es posible modificar fenomenológicamente la expresión de la fuerza hidrodinámica entre el disolvente y las esferas (Ec. 11.4) en contraste con el modelo desarrollado en la primera sección de este capítulo. Lo atractivo del enfoque fenomenológico radica en la facilidad de incorporación de una

gran variedad de aspectos que permite el análisis e interpretación de resultados experimentales de soluciones diluidas con relativa facilidad [5]. Si la resistencia que opone la mancuerna a ser deformada por el flujo depende de sus cambios de forma, es decir, que la movilidad de las esferas depende de la conformación de la mancuerna, entonces debe ser considerado un modelo anisotrópico (El modelo isotrópico es un caso intermedio entre la versión lineal y la anisotrópica no lineal. Este caso considera un conector de Warner, pero el coeficiente de fricción es constante). El modelo completo desarrollado en la Ref. 3 toma en consideración, además de estas ideas, un grado de ineficiencia en la deformación de la partícula producido por los elementos rotacionales del flujo, mediante un "gradiente de velocidades efectivo", que refleja adecuadamente la incapacidad de las mancuernas para desplazarse a través del medio continuo, como si formaran parte de él, según sea el campo de velocidades impuesto (movimiento no afín).

Ambas versiones de mancuernas no lineales (isotrópica y anisotrópica) predicen la dependencia correcta a baja rapidez de deformación en flujo cortante simple para el esfuerzo y para la primera y segunda diferencias de esfuerzos normales [3]. Las predicciones son, lineal para el esfuerzo cortante y cuadrática para las dos diferencias. El cociente entre la segunda y primera diferencias de esfuerzos normales es negativo y con un valor aproximado de un décimo. Con respecto a la viscosidad cortante y el primer coeficiente de esfuerzos normales, las dos funciones disminuyen al incrementar la rapidez de deformación y alcanzan posteriormente regiones de diferentes valores asintóticos. Este comportamiento es común para modelos tanto isotrópicos como anisotrópico, que no toman en cuenta ineficiencia en la deformación. La concordancia con resultados experimentales se logra al incorporar el gradiente de velocidades efectivo. Lo anterior muestra la importancia que desempeña la ineficiencia en la deformación durante el flujo sin importar la versión de mancuerna utilizada.

En flujo extensional puro estacionario no existen diferencias cualitativas al incluir ineficiencia en la deformación, por tratarse de un flujo sin vorticidad. Los niveles de viscosidad son finitos y mayores para el modelo isotrópico a valores elevados de la rapidez de extensión. Sin embargo, las curvas para los dos modelos, son similares. En el límite de cero rapidez de extensión, la viscosidad extensional alcanza un valor de tres veces la viscosidad cortante a cero rapidez de deformación ( $3\eta_0$ ). En

esta región ( $t \rightarrow 0$ ), los modelos con movilidad isotrópica y anisotrópica comparten la característica común de poseer puntos críticos de transición o puntos de extensión súbita, diferentes para cada uno de ellos, en los que la molécula cambia de configuraciones de ovillo a completamente extendidas o alargadas.

En flujos extensionales transitorios la comparación entre los modelos lineal y no lineal de extensión finita hace posible determinar si las extensiones moleculares inducidas por el flujo son lo suficientemente grandes para dar resultados diferentes. Se han realizado cálculos con el modelo de factor de fricción variable que han demostrado que la transición ovillo-extendida disminuye con la magnitud de la rapidez de extensión, disminuyendo así las diferencias con cálculos equivalentes empleando un coeficiente de fricción constante [35].

#### 11.4.3 MANCUERNAS ELÁSTICAS CON INTERACCIÓN.

El antecedente directo que considera al modelo de mancuernas con interacción corresponde al trabajo de Heß [37]. En éste se desarrolla una teoría molecular para explicar las propiedades reológicas de soluciones poliméricas moderadamente concentradas. Los efectos de concentración son considerados al tomar en cuenta interacciones entre esferas de mancuernas diferentes, es decir, las interacciones polímero-polímero se estudian mediante la introducción de un potencial repulsivo entre las esferas de las mancuernas. Sin embargo, este autor utiliza conectores lineales (Hooke) y un coeficiente de fricción constante e isotrópico. Las propiedades determinadas en flujo cortante simple: viscosidad cortante, coeficiente de la primera diferencia de esfuerzos normales y birrefringencia, así como la viscosidad de Trouton en flujo extensional uniaxial, concuerdan cualitativamente con observaciones experimentales a moderadas velocidades de deformación.

Posteriormente Ng. y Leal [38,39] modificaron la propuesta original de Heß, sustituyendo el conector lineal por otro no lineal de extensión finita (Warner). El procedimiento que utilizaron para obtener las expresiones de la ecuación de difusión,  $\langle \underline{RR} \rangle$  y las propiedades reológicas es idéntico al desarrollado en la Ref. 3, únicamente se incluye la fuerza de interacción en la ecuación II.1. La matriz de interacción de la cual es función la mencionada fuerza, depende del tensor  $\underline{RR}$  y de dos parámetros

fenomenológicos que describen el grado de anisotropía del potencial de interacción. Además de suponer que las interacciones son predominantemente repulsivas se hace uso de la aproximación de Peterlin. El tratamiento desarrollado lo aplican a soluciones diluidas (como referencia) y semidiluidas de poliestireno en flujos extensionales planares. En particular reportan resultados de birrefringencia, de la magnitud del vector de configuración y de cambios inducidos por la mancuerna en el campo de flujo, en experimentos en regímenes estacionario y transitorio.

En flujo estacionario, los resultados más sobresalientes de estas investigaciones consisten en que el proceso de extensión de la macromolécula es inhibido por las interacciones moleculares al incrementarse la concentración. Por el contrario, en régimen no estacionario los datos de birrefringencia muestran un máximo transitorio para cierto valor crítico del valor propio del gradiente de velocidades. Tales máximos no habían sido reportados para este régimen intermedio de concentraciones y no existen en soluciones diluidas.

#### 11.5 MODELO DE DIFUSIÓN PARA LA SUSPENSIÓN DE MANCUERNAS (MODELOS ISOTRÓPICO Y ANISOTRÓPICO).

Siguiendo el mismo procedimiento que el relatado anteriormente en el caso de la consideración de las interacciones hidrodinámicas, el sistema de ecuaciones para los momentos de la función de distribución configuracional es:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle R_x^2 \rangle}{dt} &= -b\langle R_x^2 \rangle - \frac{X'}{Q} \langle R_x^2 \rangle + \frac{2}{3QN} \\ \frac{d\langle R_y^2 \rangle}{dt} &= -b\langle R_y^2 \rangle - \frac{X'}{Q} \langle R_y^2 \rangle + \frac{2}{3QN} \\ \frac{d\langle R_z^2 \rangle}{dt} &= 2b\langle R_z^2 \rangle - \frac{X'}{Q} \langle R_z^2 \rangle + \frac{2}{3QN} \end{aligned} \quad (11.51)$$

con

$$X' = \frac{K'Q}{(Q+1)} + \frac{4}{3(Q+1)^2} - \frac{2}{Q^2(Q+1)} \quad (11.52)$$

Las expresiones de Q y K' dependen del tipo de modelo utilizado. En el caso de que las dos tomen el valor de uno, el modelo se reduce al de resorte lineal (fuerza de Hooke), con factor de fricción independiente de la conformación molecular (Stokes). Para  $Q = \langle R^2 \rangle^{1/2} \sqrt{N}$  y  $K' = \left(1 - \langle R^2 \rangle^{1/2}\right)^{1/2}$  (fuerza de Warner), se considera una mancuerna elástica no lineal con movilidad dependiente de la conformación. Existe un caso intermedio que supone  $Q=1$  y K' la correspondiente a la fuerza intramolecular de Warner.

La definición del esfuerzo es

$$(\tau_{zz} - \tau_{xx})(t) = \left(1 - \langle R^2 \rangle^{1/2}\right)^{1/2} \left[ \langle R_z^2 \rangle - \langle R_x^2 \rangle \right] \quad (II.53)$$

y la de la viscosidad extensional

$$\eta_E(t) = \frac{\tau_{zz} - \tau_{xx}}{\dot{\epsilon}} \quad (II.54)$$

Una de las características más interesantes de la inclusión de un factor de fricción variable es la existencia de un espectro continuo de tiempos de relajación, dependiente del grado de extensión de la mancuerna. La expresión funcional para los tiempos de relajación es [36]

$$\lambda \left( \langle R^2 \rangle^{1/2} \right) = 0 \left[ \lambda_H \left( N^{1/2} \langle R^2 \rangle^{1/2} \left( 1 - \langle R^2 \rangle^{1/2} \right) \right) \right] \quad (II.55)$$

o según la nomenclatura de párrafos anteriores ( $\lambda_H$  es el tiempo de relajación de la mancuerna (Ec. II.42))

$$\lambda \left( \langle R^2 \rangle^{1/2} \right) = 0 \left[ \lambda_H Q/H \right]$$

la mancuerna se extiende por la acción del flujo produciéndose un incremento del tiempo de relajación proporcional a  $N^{1/2}$  y un decremento posterior al alcanzar el régimen no lineal de deformaciones (Fig.2.1). Es decir, este tiempo característico, dependiente de la conformación de la mancuerna, es proporcional a la razón que se desarrolla entre el mecanismo de extensión molecular y la oposición a la deformación inducida por el flujo, debida a la fuerza intramolecular dependiente de las características inherentes a la macromolécula.

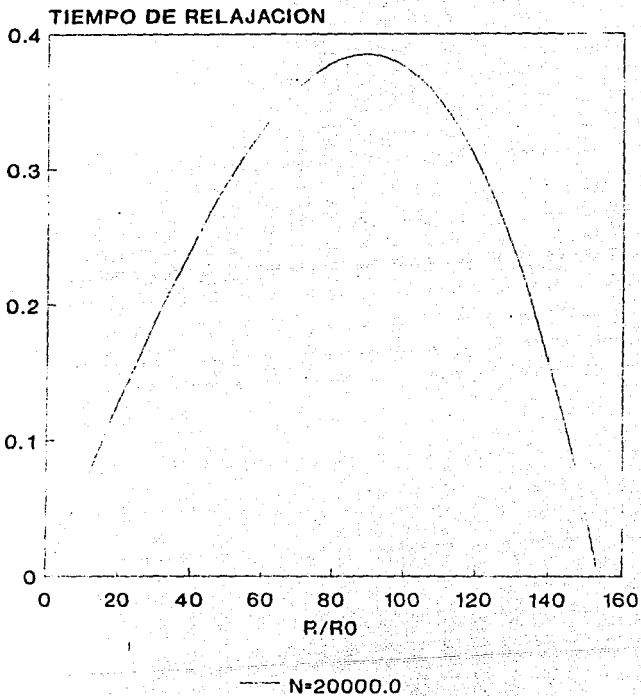


Fig. 2.1. Tiempo de relajación adimensional en función del vector de configuración normalizado con respecto a sus dimensiones de equilibrio.

Para el cálculo de las propiedades reológicas de la solución se utiliza la expresión de Kramers del tensor de esfuerzos, que incluye las contribuciones del disolvente al mismo, de la fuerza intramolecular y del movimiento de las esferas [6]

$$\underline{\underline{\tau}} = 2\eta\dot{\underline{\underline{\gamma}}} - n\langle R\underline{\underline{F}}^C \rangle + c'k_b T \underline{\underline{I}} \quad (II.56)$$

siendo  $\underline{\underline{\tau}}$  el tensor de esfuerzos de la solución,  $c'$  la concentración de mancuernas en la solución, y  $\langle R\underline{\underline{F}}^C \rangle$  representa el valor promedio de la tensión del conector, evaluado según la ecuación II.44.



### III. INTERACCIÓN HIDRODINÁMICA. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En el capítulo precedente se detallaron dos métodos para establecer expresiones del tensor de moviidades. Ambos parten de la generalización de la ley de Stokes y únicamente difieren por el enfoque y por la expresión final del coeficiente de fricción.

Los resultados del planteamiento fenomenológico han sido publicados en un gran número de artículos, basta remitirse a las referencias: 40, 41, 42, 3, 35, y 4 para entender las causas de su utilización y lo exitoso de sus predicciones. Por esta razón, en esta sección del trabajo se presentarán solamente los resultados concernientes al método de las fuerzas inducidas y posteriormente se hará la confrontación de ambos enfoques para distinguir las características de cada uno en relación con un flujo específico.

El concepto de fuerzas inducidas fue utilizado para calcular la fuerza ejercida por un fluido sobre un objeto sólido moviéndose a través de él. Asimismo, se expuso brevemente el método de evaluación de las moviidades de un número arbitrario de esferas inmersas en un disolvente newtoniano y su consecuente simplificación al caso de mancuernas elásticas. En particular y para este caso ( $n=2$ ), las ecuaciones resultantes (II.36 y II.37), muestran cómo el efecto del campo de flujo del disolvente se manifiesta en el tensor de moviidades  $\underline{A}$ . Esto es, los términos que contienen al factor  $\alpha_1$  representan una corrección al caso que toma en cuenta la aproximación de Oseen únicamente, el cual corresponde al propagador de las perturbaciones en el caso estacionario [43].

A través de la solución analítica de la ecuación de difusión al equilibrio se han obtenido valores de viscosidad extensional reducida que muestran que el efecto del tamaño finito de las esferas puede ser importante [32]. Sin embargo, la aproximación de promedio de Peterlin, utilizada en este trabajo, permite obtener ecuaciones para el tensor  $\langle RR \rangle$  más generales y aplicables en regímenes de altas deformaciones.

Los sistemas de ecuaciones diferenciales II.47 y II.49 se resolvieron numéricamente en dos etapas. La primera etapa consistió en la solución a régimen permanente [31], es decir, los términos dependientes del tiempo fueron omitidos y las  $\alpha_1$  se reducen a

$$\alpha_1 = \left( \frac{\beta_1}{\nu} \right)^{1/2} \quad (III.1)$$

En la segunda etapa se hicieron los cálculos del sistema en flujo transitorio mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden. La selección de este método numérico se basó en la experiencia obtenida al resolver un sistema de ecuaciones diferenciales semejante [4].

### III.1 RÉGIMEN ESTACIONARIO.

Los primeros resultados muestran la variación de la viscosidad extensional ( $\eta_E$ ) normalizada con respecto a la viscosidad cortante a cero rapidez de deformación ( $\eta_0$ ) y de los momentos de la función de distribución (la escala de normalización corresponde a la longitud máxima de la mancuerna  $R_0$  y así será para todos los cálculos posteriores de estas variables), como funciones de la rapidez de extensión adimensional ( $\lambda_H t'$ ) (Figs. 3.1-3.4). La variación del radio de las esferas está comprendida entre  $a=0$  y  $a=0.1$ .  $R_{eq}$ ,  $R_{eq}$  representa el valor al equilibrio y está dado por [3]

$$R_{eq} = (N + 1)^{-1/2} \quad (III.2)$$

y se fija el valor de la viscosidad cinemática.

Para  $a=0$  la interacción hidrodinámica es inexistente y los resultados numéricos cumplen con los siguientes límites (Fig. 3.1), [6]:

$$\lim_{\dot{\epsilon} \rightarrow 0} \eta_E = 3\eta_0, \quad \eta_0 = \eta + c' k_B T \lambda_H \quad (III.3)$$

$$\lim_{\dot{\epsilon} \rightarrow \infty} \eta_E = 3\eta + 2c' k_B T \lambda_H b, \quad b = 3N \quad (III.4)$$

$$\lim_{\dot{\epsilon} \rightarrow \infty} \eta_E = 3\eta + \frac{1}{2} c' k_B T \lambda_H b \quad (III.5)$$

En la figura 3.2 se presentan los momentos  $\langle R_i^2 \rangle$  ( $i=x, y, z$ ) y  $\langle R^2 \rangle$  a baja rapidez de extensión para flujo extensional uniaxial y  $a=0$ . En esta figura las variables  $\langle R_1^2 \rangle$  y  $\langle R^2 \rangle$  están multiplicadas por  $N$  para magnificar sus escalas de variación y hacer evidentes sus cambios con respecto a la variable independiente. El crecimiento de  $\langle R^2 \rangle$  se debe principalmente al de

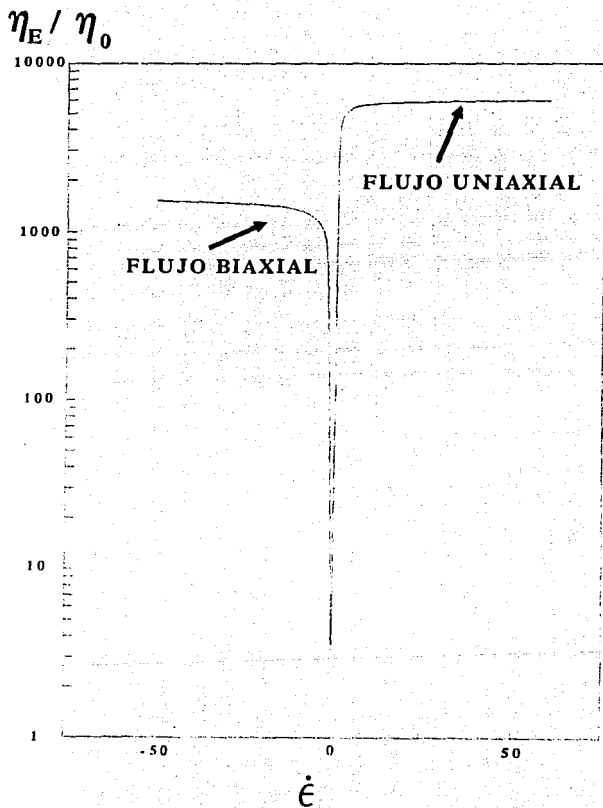


Fig. 3.1. Viscosidad extensional normalizada en función de la rapidez de extensión adimensional para flujos uni- y biaxial.  $N=1000$ .

# MOMENTOS DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION

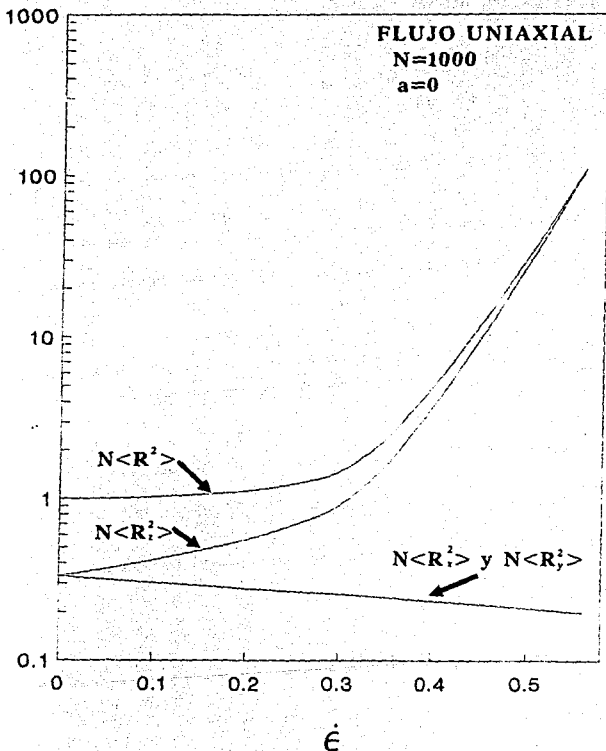


Fig. 3.2. Gráfica de la magnitud del vector de configuración y de los momentos de la función de distribución contra la rapidez de extensión adimensional. Flujo extensional uniaxial. N=1000.

$\langle R_z^2 \rangle$  en la vecindad de  $\lambda_H \dot{\epsilon}' = 0.5$ . En contraste, en un flujo biaxial (no mostrado) los momentos  $\langle R_x^2 \rangle$  y  $\langle R_y^2 \rangle$  contribuyen en mayor grado a la extensión molecular, mientras que la contribución del momento restante  $\langle R_z^2 \rangle$  es despreciable para  $-\lambda_H \dot{\epsilon}' = 1$ . Aumentando el tamaño de las esferas, se encuentra un incremento de aproximadamente el 5% en los valores de los momentos para  $a = 0.1 R_{eq}$  en la vecindad de  $\lambda_H \dot{\epsilon}' = 0.25$ . El mencionado incremento no puede apreciarse en la Fig 3.2 debido a la escala utilizada.

La influencia de los radios de las esferas en la viscosidad extensional para  $|\dot{\epsilon}| > 0$  se muestra en las figuras 3.3 y 3.4. Lo anterior es consistente con el hecho de que sólo ha sido considerado el menor orden en la dependencia de las moviidades de  $\dot{\epsilon}$ .

Un resultado notable proviene de la comparación del comportamiento de las viscosidades extensionales para valores positivos y negativos de la rapidez de extensión. En un flujo uniaxial ( $\dot{\epsilon} > 0$ ),  $\eta_e$  siempre es una función creciente de  $\dot{\epsilon}$ , mientras que en un biaxial existe una región en la que la viscosidad varía de manera opuesta. Efectivamente, en la figura 3.4 los resultados indican una zona de viscosidad decreciente a baja rapidez de extensión posterior a un pequeño máximo para  $-\dot{\epsilon} > 0$  y  $a = 0.1 R_{eq}$ . La presencia de este máximo y los puntos de inflexión son una consecuencia de la complejidad del sistema de ecuaciones. Es probable que el orden de las ecuaciones de los momentos y sus acoplamientos produzcan un sistema altamente no lineal que origine este comportamiento particular. Sin embargo, Kishbaugh y McHugh [44] mediante procedimientos numéricos y utilizando modelos de esferas múltiples con conectores de extensión finita predicen el aumento de la viscosidad intrínseca con la rapidez de deformación para soluciones diluidas de polímeros. El patrón de comportamiento reportado indica la presencia alternada de zonas de disminución y crecimiento de viscosidad. Estas regiones se explican como resultado de los efectos de la interacción hidrodinámica (promediada consistentemente [7]), entre las diferentes partes de la cadena polimérica y la extensión finita de la misma. La interacción hidrodinámica es responsable del aumento de la viscosidad, mientras que el segundo factor lo es del comportamiento decreciente a elevada rapidez de deformación. Del mismo modo ellos demuestran que la inclusión de componentes extensionales en flujos predominantemente cortantes, produce la disminución del efecto creciente de la viscosidad.

Otro resultado importante indica la ausencia de curvas de histéresis a

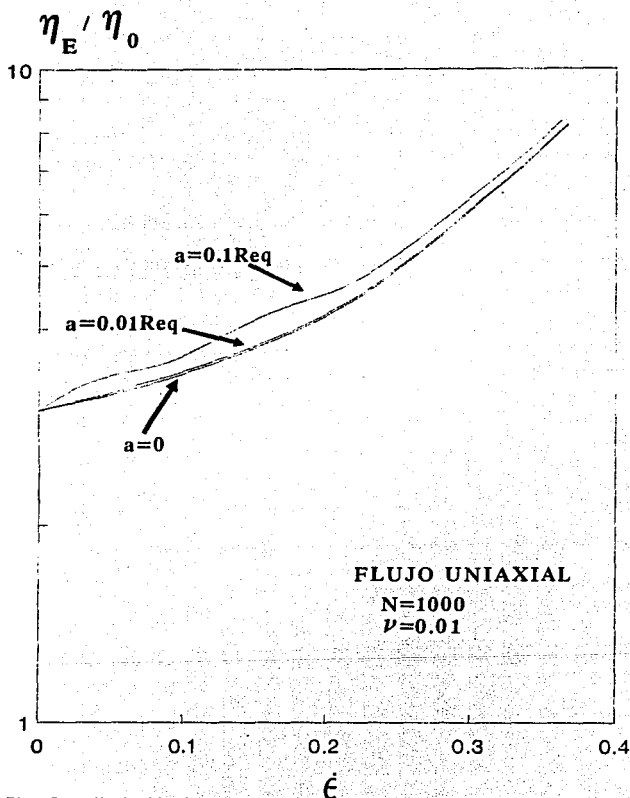


Fig. 3.3. Variación de la viscosidad Extensional normalizada en función de la rapidez de extensión adimensional. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$  y  $\nu=0.01$ .

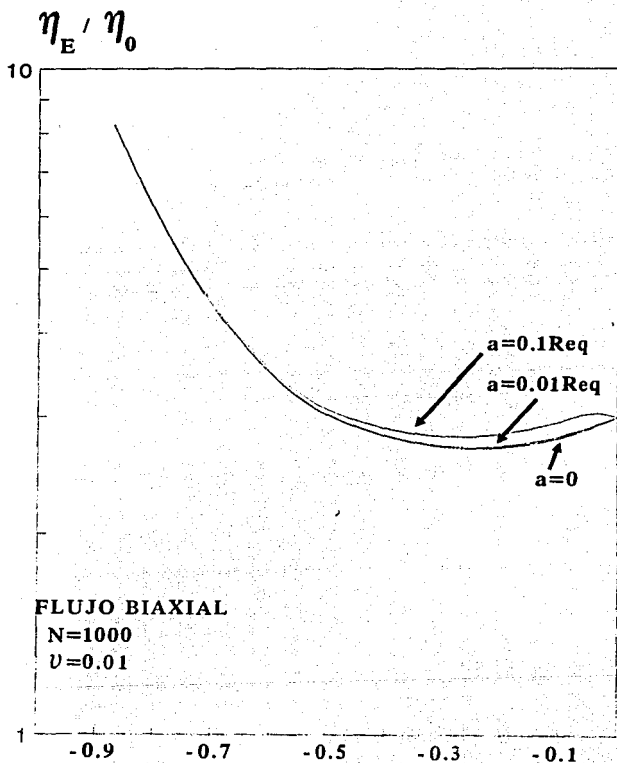


Fig. 3.4. Variación de la viscosidad extensional normalizada en función de la rapidez de extensión adimensional. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$  y  $\nu=0.01$ .

baja rapidez de extensión, en concordancia con las predicciones hechas en la Ref. 45.

La comparación de estos resultados con los presentados en la Ref. 12 muestra que en el límite  $b \rightarrow 0$ , la viscosidad extensional presenta una dependencia considerable del radio de las esferas en los dos enfoques. Sin embargo, existen desviaciones hasta del 20% en los valores numéricos de Öttinger con el desarrollado aquí. Debe destacarse que en ambos casos el efecto de la interacción hidrodinámica en la viscosidad extensional es acrecentar el valor de ésta.

### III.2 RÉGIMEN TRANSITORIO.

El estudio de las propiedades reológicas y de los cambios de las configuraciones de las macromoléculas en solución para flujos transitorios extensionales no es tan numeroso como el caso estacionario. Entre los factores que contribuyen a esta escasez de información pueden mencionarse la dificultad de producirlos experimentalmente y a que mucha de la investigación se ha concentrado tradicionalmente en el estudio de los flujos cortantes.

El enfoque general es el mismo para todos los modelos; las diferencias fundamentales de los mismos se encuentran en la forma de las expresiones utilizadas de las cantidades dinámicas y en la manera de calcular los valores promedio de éstas.

De acuerdo con Biller y otros [14], las primeras mediciones de viscosidad extensional en función del tiempo datan de 1971 para polímeros fundidos (polietileno de baja densidad). A partir de esa fecha se ha informado, desde la imposibilidad de alcanzar valores estacionarios de esta propiedad, hasta la existencia de máximos temporales anteriores al régimen permanente. En ese trabajo se propone la modificación de la fuerza intramolecular (adicionando un término cúbico) en el modelo de múltiples esferas y conectores, introduciendo además una movilidad tensorial dependiente de la conformación para cuantificar efectos de soluciones concentradas. Sus cálculos indican que los valores estacionarios se alcanzan en forma monótona y no muestran en ningún caso oscilaciones previas al régimen permanente. Por supuesto que sus resultados mejoran las predicciones de las mancuernas de Hooke [6] y su comparación con algunos resultados experimentales es muy alentadora.



Otro trabajo [45] se concentra en el mecanismo del proceso de alargamiento y desarrollo de las cadenas en flujos no estacionarios de soluciones diluidas. Las moléculas de polímero son concebidas como cadenas de esferas-conectores no lineales de extensión finita y se utiliza la aproximación de Peterlin. El efecto de la interacción hidrodinámica se manifiesta, para  $\lambda_H \dot{\epsilon} = 1$ , en que el mecanismo de alargamiento de los segmentos moleculares es más rápido cuando dicha interacción está presente. En caso contrario, es decir,  $\lambda_H \dot{\epsilon} < 1$ , la interacción hidrodinámica retarda el aumento de la longitud del polímero. Asimismo, se demuestra que las curvas de histéresis, originalmente propuestas por de Gennes [46], son únicamente consecuencia del uso de la aproximación de Peterlin e independientes de la existencia de interacción hidrodinámica.

Para una escala de tiempo  $\tau \gg a^2/\nu$  ( $a$  es el radio de una partícula esférica y  $\nu$  es la viscosidad cinemática del disolvente) se alcanza un régimen de flujo en el que puede considerarse que la movilidad de la partícula corresponde a la del régimen permanente [43].

Si se supone que  $a = 10^{-5}$  cm y  $\nu = 0.01$  cm<sup>2</sup>/s [32], tomándolos como valores representativos, el cociente  $a^2/\nu$  adquiere un valor de  $10^{-8}$  s. Con la suposición adicional de que el tiempo de relajamiento principal es del orden de medio segundo, como se establecerá posteriormente, la relación adimensional de tiempos  $a^2/(\nu\lambda)$  también resulta ser del mismo orden.

La escala temporal más pequeña que aparece (Fig. 3.26), corresponde a un tiempo del orden de  $10^{-4}$ . Por consiguiente se cumple  $\tau \gg a^2/\nu$  para todos los casos analizados. Esto significa que el efecto de la interacción hidrodinámica está determinado fundamentalmente por el flujo externo, es decir, por la magnitud del gradiente de velocidades y que el movimiento de los centros de fricción de la mancuerna alcanza rápidamente el régimen permanente, a pesar de que el flujo del fluido newtoniano permanece transitorio durante un lapso mayor. Por tanto, es posible omitir el término de la frecuencia en la expresión de definición de  $\alpha_k$  y la solución del sistema de ecuaciones diferenciales puede encontrarse mediante un procedimiento numérico directo. La simplificación anterior no contradice en absoluto el grado de aproximación utilizado en el cálculo de las movilidades y tensores de fricción según el método desarrollado en la referencia 5.

### III.2.1 FLUJO EXTENSIONAL UNIAXIAL.

Para efecto del análisis transitorio se separarán las observaciones y resultados en tres regiones de la rapidez de extensión adimensional,  $\dot{\epsilon}$ . En primer término se presentarán los resultados del flujo extensional uniaxial y, en segundo, los correspondientes al biaxial, siguiendo el mismo procedimiento analítico.

- 1) Zona de  $\dot{\epsilon}$  pequeñas.  $\dot{\epsilon} \in [0.1, 0.9]$
- 1i) Zona de  $\dot{\epsilon}$  intermedias.  $\dot{\epsilon} \in [10.0, 100.0]$
- 1ii) Zona de  $\dot{\epsilon}$  grandes.  $\dot{\epsilon} \in [300.0, 900.0]$

La región que comprende los valores de  $\dot{\epsilon}$  entre uno y diez no se incluye, por la razón de que los resultados no presentan diferencias notables con respecto al intervalo de  $\dot{\epsilon}$  pequeñas.

#### 1) ZONA DE $\dot{\epsilon}$ PEQUEÑAS. $\dot{\epsilon} \in [0.1, 0.9]$ .

##### 1.1) Magnitud del vector de configuración.

La escala temporal para alcanzar el régimen permanente es proporcional al valor de la rapidez de extensión (Figs. 3.5-3.7). Para  $\dot{\epsilon}=0.1$ , la mancuerna permanece en una configuración muy cercana a la del reposo. El efecto del tamaño finito de las esferas es apreciable aun en esta región. Los valores más grandes de la magnitud del vector extremo-extremo corresponden, en todos los casos, al mayor radio. Al tomar como referencia las curvas sin interacción hidrodinámica (radio nulo), el aumento logrado con respecto a la línea de referencia en el estado estacionario es de aproximadamente 3%, 8% y 95%, respectivamente para  $\dot{\epsilon}=0.1, 0.5$ , y  $0.9$ .

##### 1.2) Viscosidad extensional.

El crecimiento de la viscosidad extensional concuerda con el del vector de configuración (Figs. 3.8, 3.10-3.11). El aumento del radio incrementa el valor de la viscosidad. Los valores porcentuales, tomando la misma referencia que en el inciso anterior son del 10%, 20% y 110% para cada una de las  $\dot{\epsilon}$  utilizadas en orden creciente. Para el valor más pequeño de la rapidez de extensión ( $\dot{\epsilon}=0.1$ ), el efecto del tamaño finito de las esferas de las mancuernas se manifiesta desde tiempos muy cortos, según se

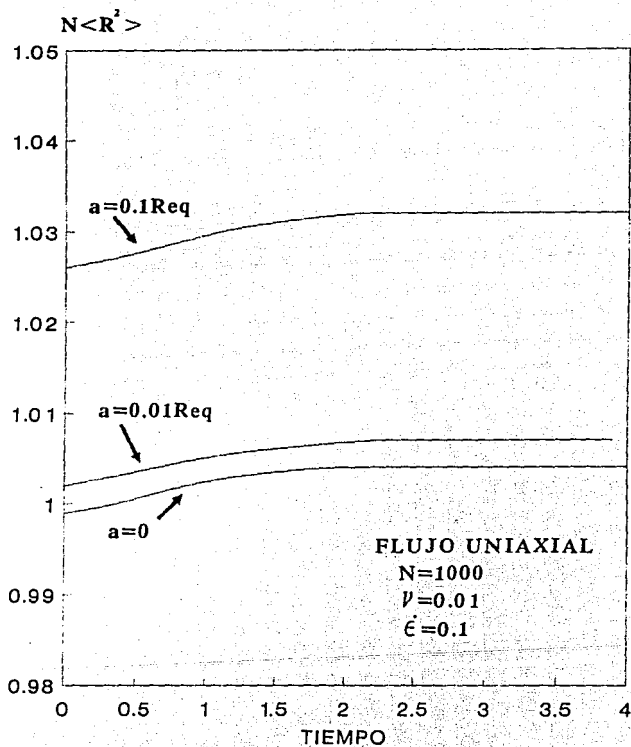


Fig. 3.5. Variación de  $N\langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=0.1$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

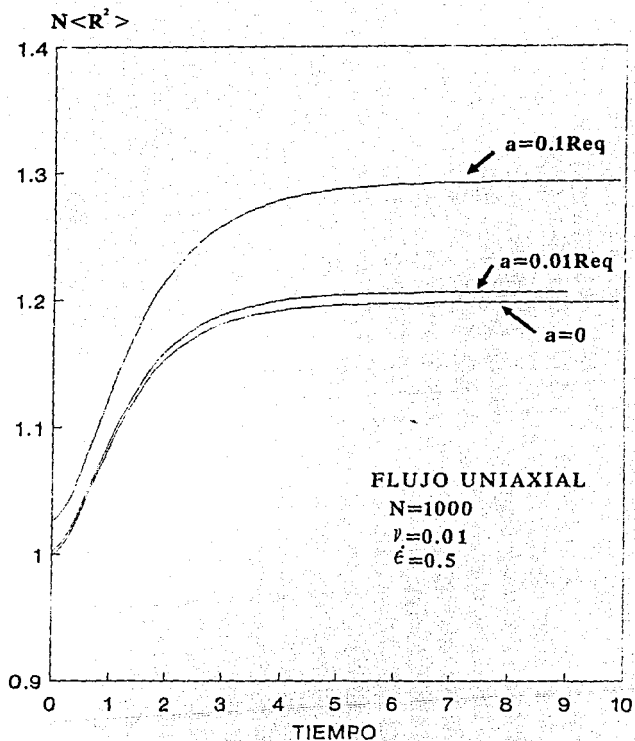


Fig. 3.6. Variación de  $N \langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial,  $N=1000$ ,  $\epsilon=0.5$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

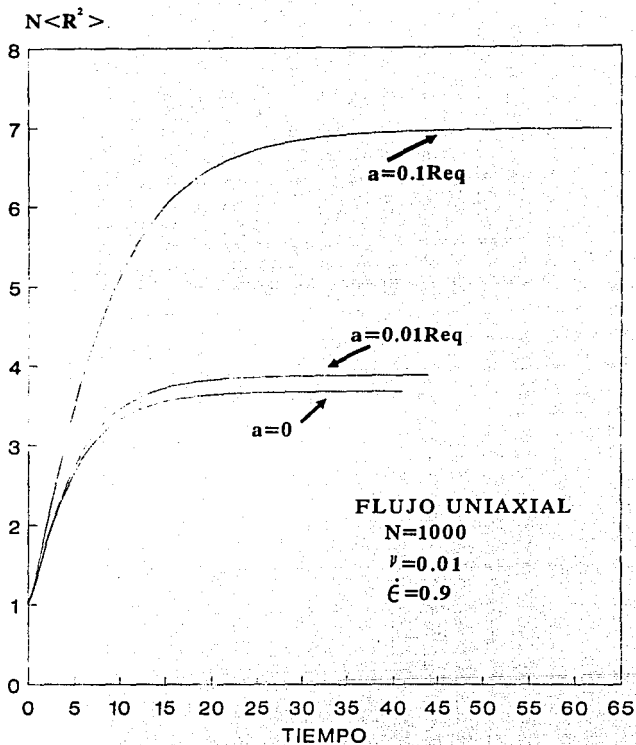


Fig. 3.7. Variación de  $N\langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=0.9$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

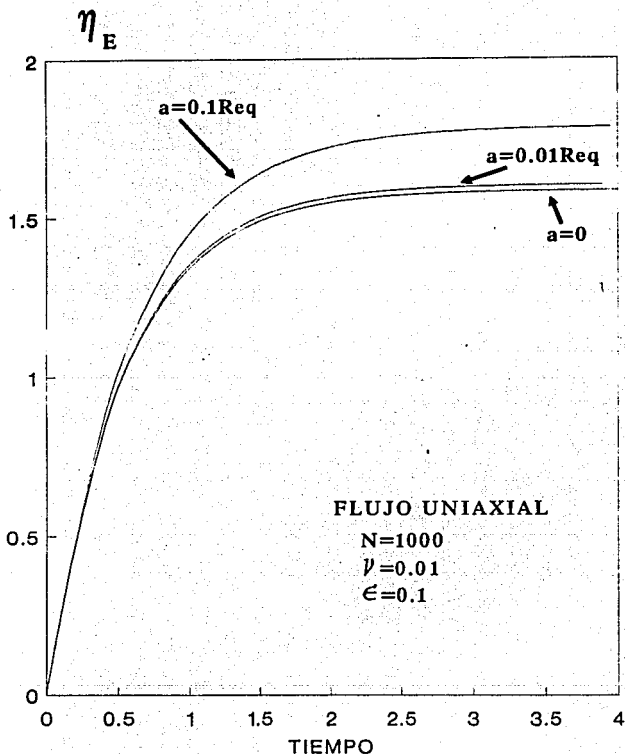


Fig. 3.8. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=0.1$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

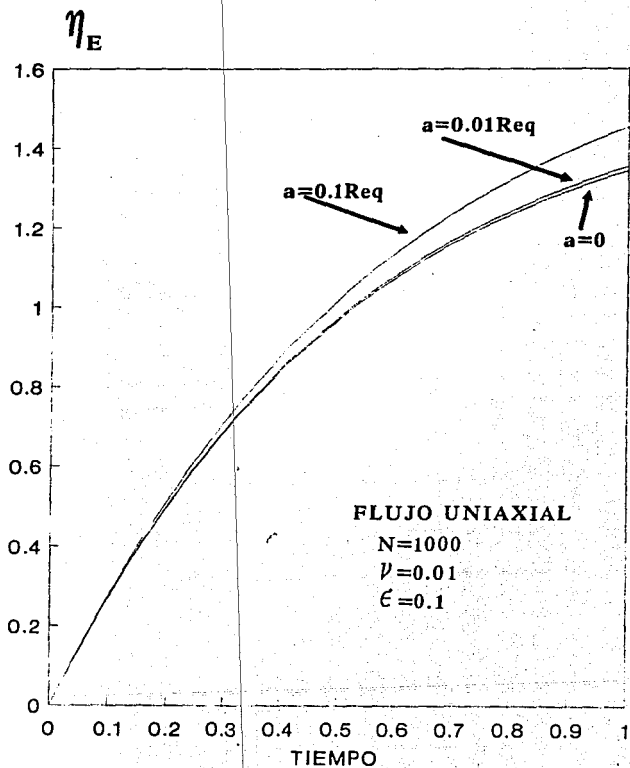


Fig. 3.9. Ampliación de la figura anterior.

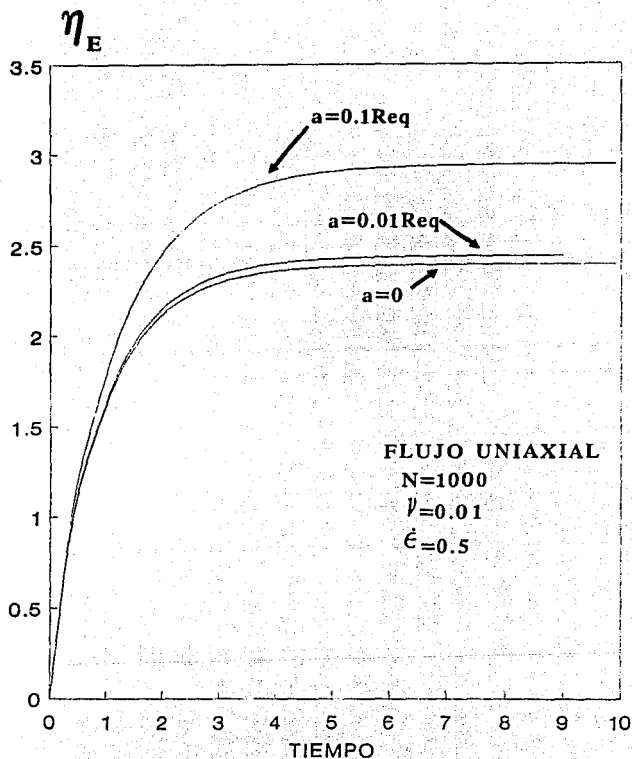


Fig. 3.10. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=0.5$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.



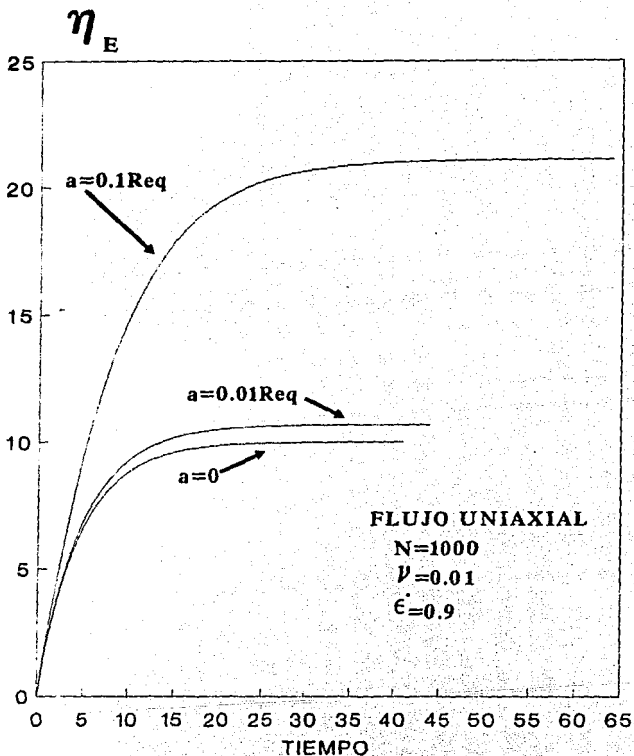


Fig. 3.11. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=0.9$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

puede apreciar en la Fig. 3.9. Nótese, en la misma gráfica, que inicialmente ( $t \rightarrow 0$ ) las perturbaciones generadas en el disolvente por las interacciones hidrodinámicas son insuficientes para que, instantáneamente al inicio del flujo, se manifieste la influencia del radio de las esferas. En esta región de  $\dot{\epsilon}$  pequeñas, las diferencias más notables se encuentran en el régimen permanente.

### 1.3) Momentos del vector de configuración.

Por las características del flujo extensional uniaxial el momento cuya contribución es mayor es el  $\langle R_z^2 \rangle$ , debido a que corresponde al que actúa en la dirección del flujo. Por tanto, la representación gráfica de esta variable coincide en su totalidad con la de  $\langle R^2 \rangle$ . Las posibles discrepancias provenientes de la diferencia  $\langle R^2 \rangle - \langle R_z^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle$ , se minimizan con el transcurso del tiempo (Figs. 3.12, 3.13), por consiguiente, a tiempos largos, prácticamente  $\langle R^2 \rangle = \langle R_z^2 \rangle$ . Sin embargo, independientemente del incremento del tiempo, las diferencias resultantes del tamaño del radio de las esferas de la mancuerna pueden apreciarse para las tres  $\dot{\epsilon}$  utilizadas. Las diferencias son mayores si  $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$ , ya que para esas condiciones de flujo la reacción de la mancuerna se produce en las tres dimensiones. La variación de los momentos  $\langle R_x^2 \rangle$  y  $\langle R_y^2 \rangle$  es más repentina según sea mayor la rapidez de extensión y la influencia del radio de las esferas permanece. Nótese que para esta región de  $\dot{\epsilon}$  bajos, las mancuernas se orientan en la dirección del flujo, pero no alcanzan su extensión máxima.

## ii) ZONA DE $\dot{\epsilon}$ INTERMEDIAS. $\dot{\epsilon} \in [10.0, 100.0]$ .

### 11.1) Magnitud del vector de configuración.

En esta zona las mancuernas se alargan casi totalmente, además de que las escalas temporales se reducen en gran medida en comparación con el caso anterior.

Para  $\dot{\epsilon} = 10.0$ , la influencia del radio de las esferas comienza a manifestarse hasta un tiempo de aproximadamente 0.15 (Fig. 3.14). Es decir, se vuelve a presentar un retraso en la respuesta de la mancuerna al inicio del flujo. Este lapso, en que tarda en reaccionar la mancuerna, varía de forma inversa con la magnitud de  $\dot{\epsilon}$ . Las diferencias entre las curvas de  $\text{Rad} = 0.0$  y  $\text{Rad} = 0.01$  son imperceptibles para la escala que se presenta en las

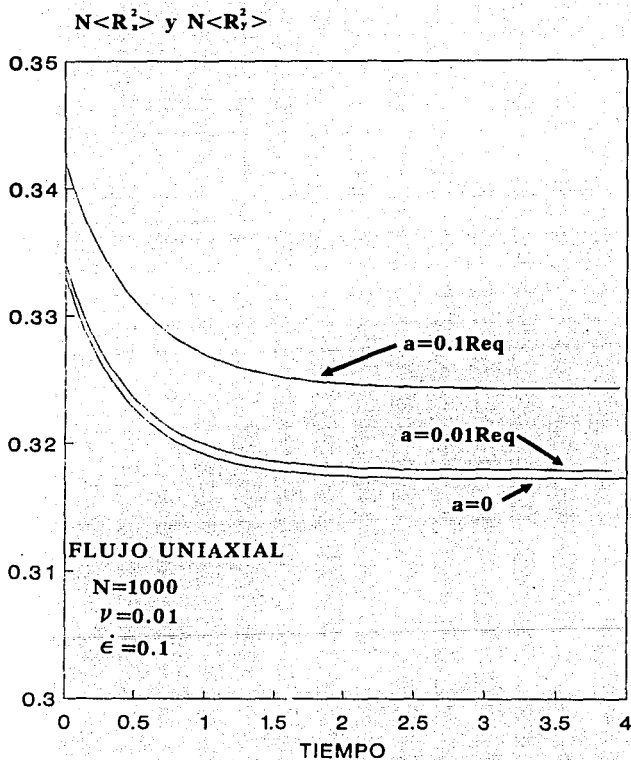


Fig. 3.12. Variación de  $N\langle R_x^2 \rangle$  y  $N\langle R_y^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=0.1$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

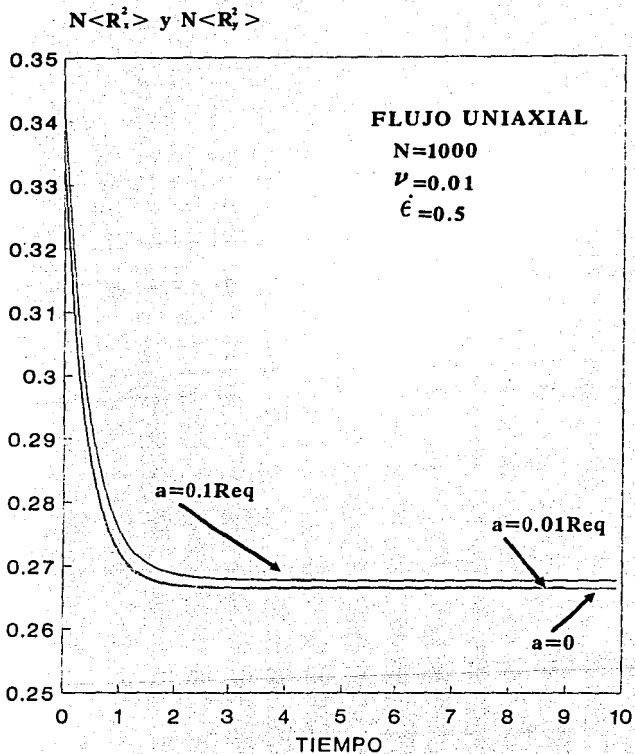


Fig. 3.13. Variación de  $N\langle R_x^2 \rangle$  y  $N\langle R_y^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=0.5$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

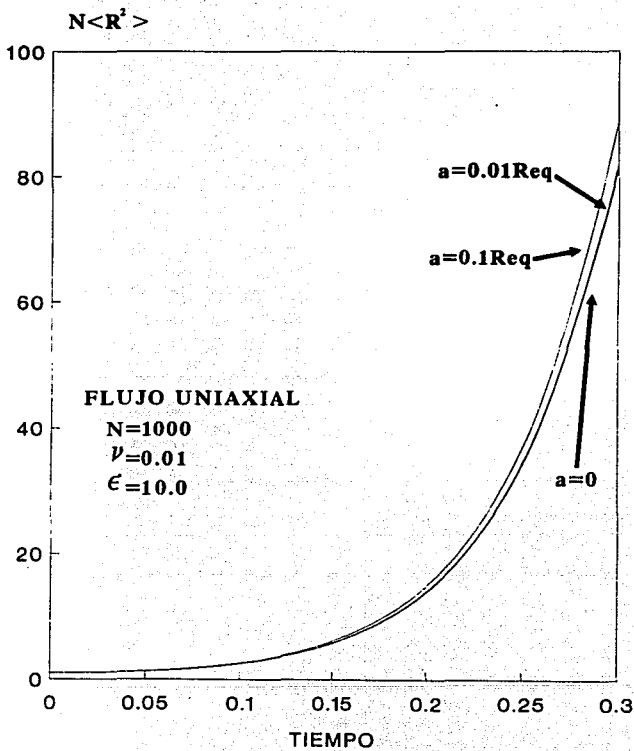


Fig. 3.14. Variación de  $N\langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=10.0$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

Figs. 3.15 y 3.16, mientras que para  $Rad=0.1Req$ , la diferencia puede distinguirse mejor. Al alcanzar el régimen permanente ésta desaparece por completo. El crecimiento de la distancia extremo-extremo es del mismo orden de magnitud para ambos  $\epsilon$ , el correspondiente a  $\epsilon=100.0$  sólo es un poco mayor. Se conserva el efecto de la interacción hidrodinámica en el caso del mayor radio y no hay diferencias perceptibles en estado estacionario.

#### 11.2) Viscosidad extensional.

En contraste con la variable anterior, la función viscosidad sí presenta efectos de interacción hidrodinámica en el estado estacionario. La diferencia es clara entre las curvas de  $Rad=0.0$  y  $Rad=0.1Req$  (Figs. 3.17, 3.18). Para  $\epsilon=10.0$ , la zona de viscosidad entre el punto de extensión súbita y el régimen permanente está localizada en el intervalo de 0.4 a 0.5 de la escala de tiempo. Nótese el desplazamiento de esta región a tiempos menores y la transición más drástica que lleva a la molécula de configuraciones poco deformadas a estados de gran alargamiento en el caso de  $\epsilon=100.0$ . Es importante destacar que el efecto de la interacción hidrodinámica desaparece temporalmente en esta región para aparecer nuevamente en el régimen permanente.

#### 11.3) Momentos del vector de configuración.

Las figuras 3.19 y 3.20 muestran la variación de los momentos  $\langle R_x^2 \rangle$  y  $\langle R_y^2 \rangle$  con el tiempo. La disminución de los mismos es muy clara. Sobresale en ambas gráficas el descenso repentino que interrumpe la variación monótona, precisamente en el lapso en el que la transición súbita tiene lugar (ver Figs. 3.15-3.18). El momento  $\langle R_z^2 \rangle$ , no mostrado, es el que describe el proceso de extensión de la mancuerna en la dirección del flujo, así pues, éste es el responsable de la inflexión de las curvas, porque en el punto de extensión súbita inicia su crecimiento repentino y vertiginoso a costa de los otros momentos. Asimismo, la inflexión de las curvas marca de modo evidente dos zonas. En primer lugar la transitoria, en la cual pueden distinguirse los efectos de la interacción hidrodinámica y, posteriormente, en segundo término, la de saturación que corresponde al régimen permanente y se caracteriza por la mínima participación de estos momentos en el proceso de flujo y en la que la influencia de la interacción hidrodinámica desciende a niveles mínimos.

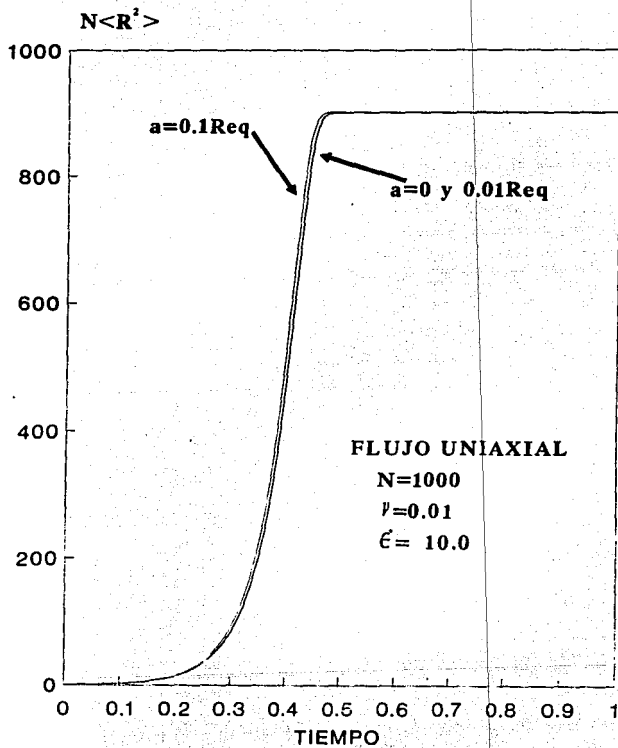


Fig. 3.15. Misma figura anterior mostrando la escala completa de la variación de  $N\langle R^2 \rangle$ .

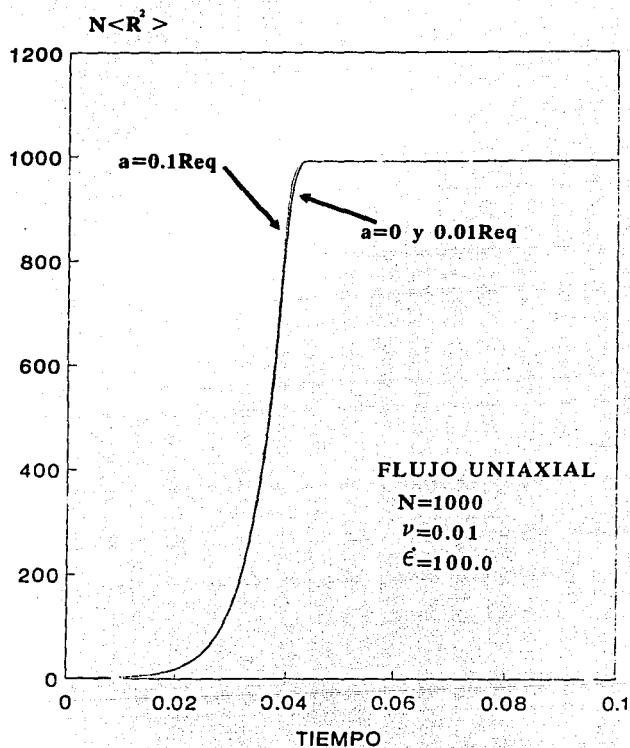


Fig. 3.16. Variación de  $N \langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=100$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.



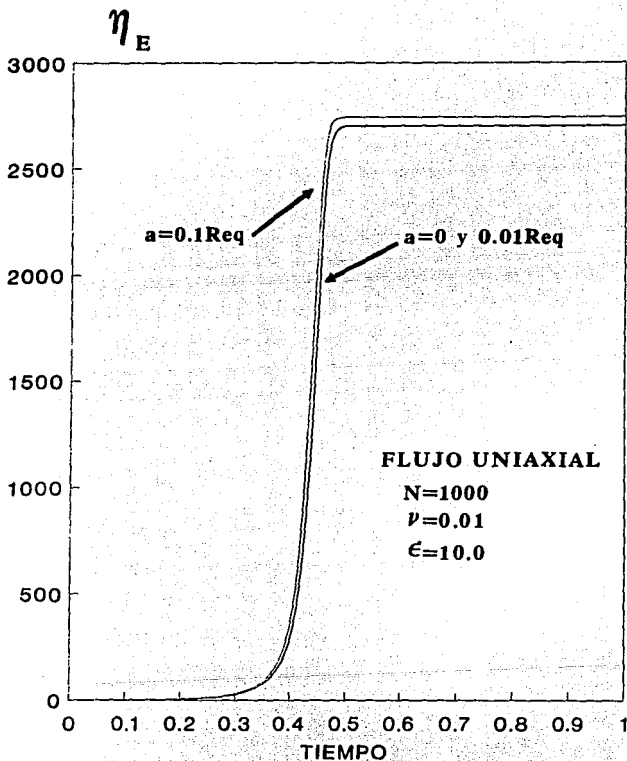


Fig. 3.17. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=10.0$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

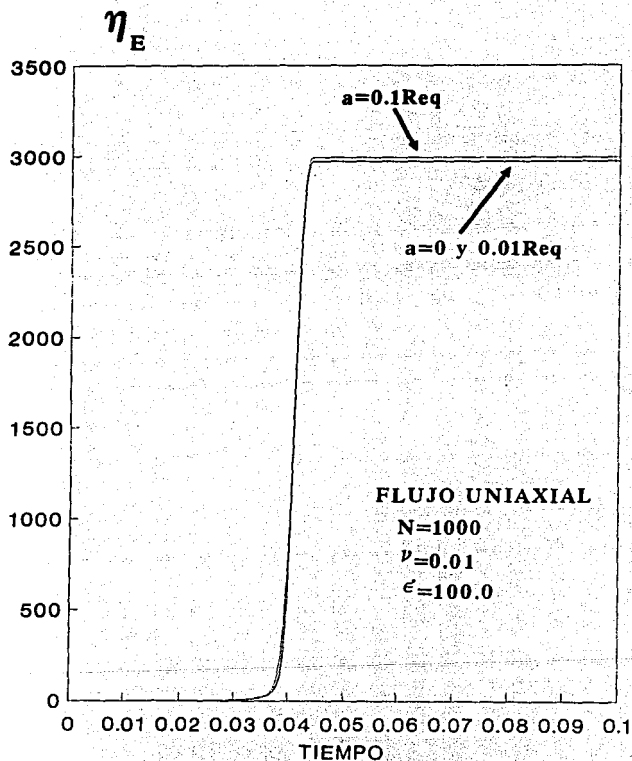


Fig. 3.18. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=100.0$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

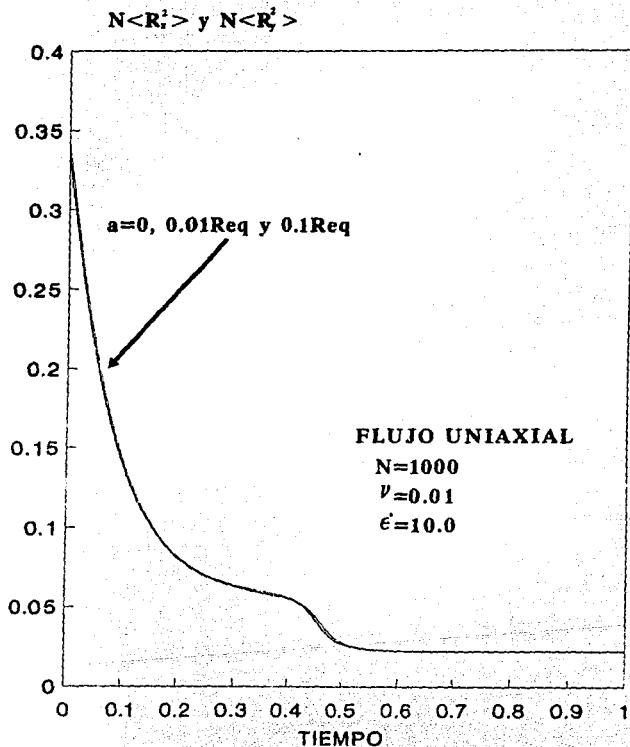


Fig. 3.19. Variación de  $N\langle R_x^2 \rangle$  y  $N\langle R_y^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=10.0$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

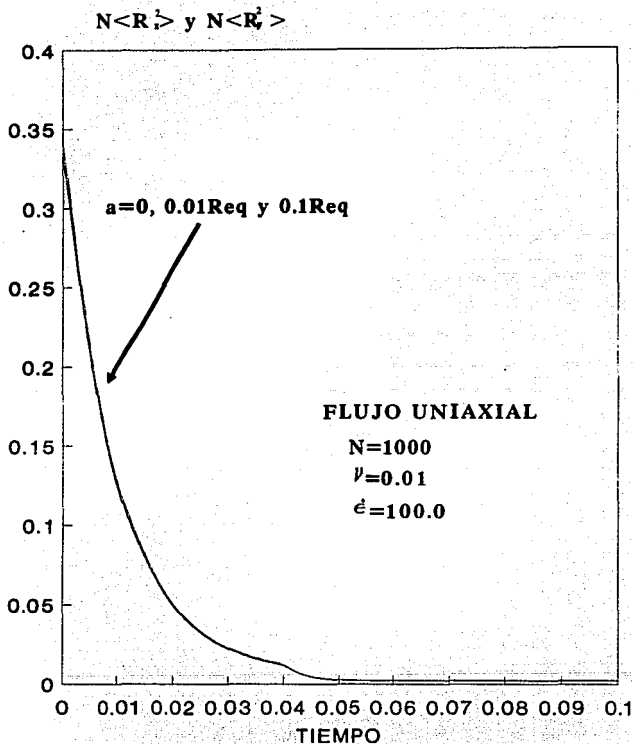


Fig. 3.20. Variación de  $N\langle R \rangle$  y  $N\langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=100.0$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

### iii) ZONA DE $\dot{\epsilon}$ GRANDES. $\dot{\epsilon} \in [300.0, 900.0]$ .

La importancia de esta zona radica en que el viscosímetro extensional, que será analizado posteriormente (Cap. IV), trabaja con estos valores de rapidez de deformación.

#### iii.1) Magnitud del vector de configuración.

Para el extremo inferior del intervalo especificado,  $\dot{\epsilon}=300.0$ , aún es posible alcanzar el régimen estacionario (Fig. 3.21). En el resto de las  $\dot{\epsilon}$  empleadas se carece de regímenes permanentes. En la Fig. 3.22 únicamente se muestra el caso de  $\dot{\epsilon}=700$ , pero puede tomarse éste como el comportamiento representativo de  $\dot{\epsilon}$  grandes. De  $\dot{\epsilon}=300$  a  $700$  (figuras no incluidas), en la región de extensión súbita, existen pequeñas diferencias entre las predicciones de los valores extremos de los radios ( $Rad=0.0$  y  $Rad=0.1Req$ ). En el caso de  $\dot{\epsilon}=900$ , prácticamente ya no existe diferencia alguna, de tal forma que puede considerarse que la respuesta de la mancuerna es independiente de la magnitud del radio de las esferas.

#### iii.2) Viscosidad extensional.

El comportamiento de la viscosidad extensional concuerda plenamente con el del vector extremo-extremo. Sólo se logra el régimen permanente con  $\dot{\epsilon}=300$  (Figs. 3.23 y 3.24). Al llegar a éste se aprecia una diferencia, alcanzándose una mayor viscosidad cuando el radio es mayor. Las curvas para  $\dot{\epsilon}=500$ ,  $700$  y  $900$  son muy semejantes entre ellas, aunque cada una se ve desplazada hacia la región de tiempos cada vez más cortos. En ellas, únicamente en la región cercana al punto de extensión súbita, son observables los efectos de la interacción hidrodinámica (Figs. 3.25 y 3.26).

#### iii.3) Momentos del vector de configuración.

El comportamiento de los momentos  $\langle R_x^2 \rangle$  y  $\langle R_y^2 \rangle$  es muy similar para todos los  $\dot{\epsilon}$  grandes. La característica de estos momentos es su rapidez de decaimiento, de acuerdo con la variación de estas cantidades para menores  $\dot{\epsilon}$  (Figs. 3.19 y 3.20). La influencia del tamaño finito de las esferas se percibe al inicio del flujo. Posteriormente, la contribución de estos momentos al crecimiento molecular es mínima.

Por lo que respecta al momento  $\langle R_z^2 \rangle$ , son válidas las observaciones

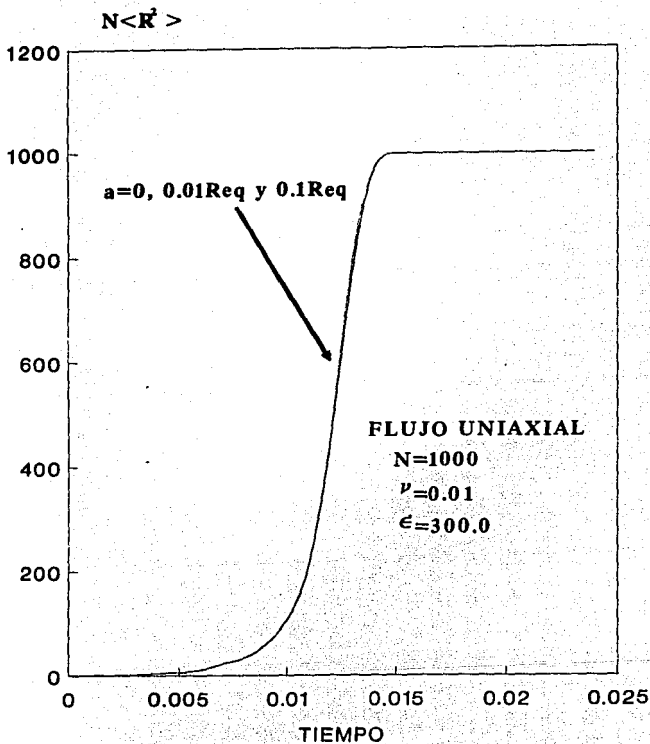


Fig. 3.21. Variación de  $N\langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=300$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

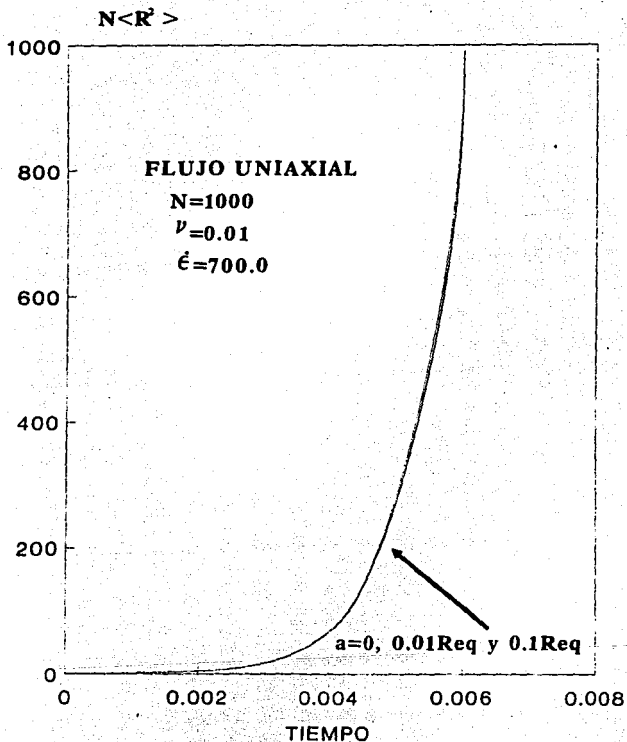


Fig. 3.22. Variación de  $N\langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=700$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

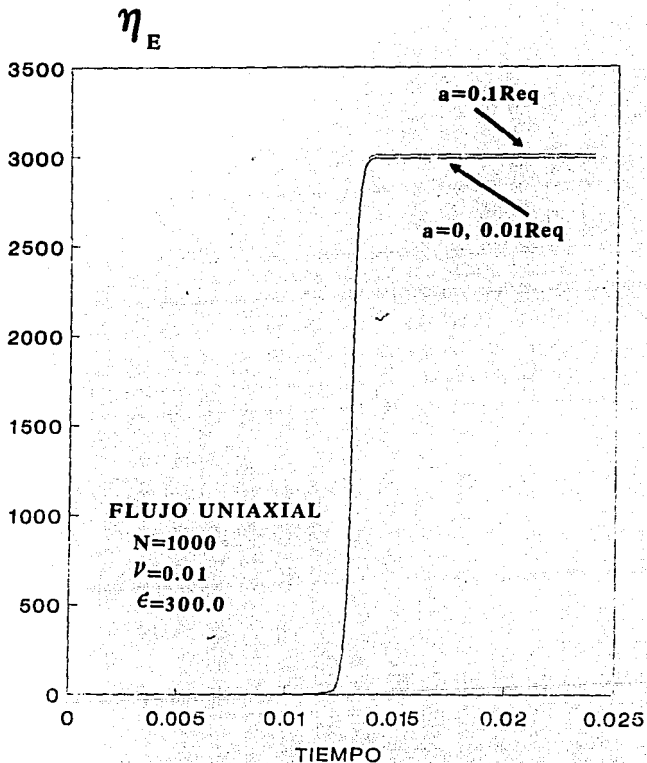


Fig. 3.23. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=300.0$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.



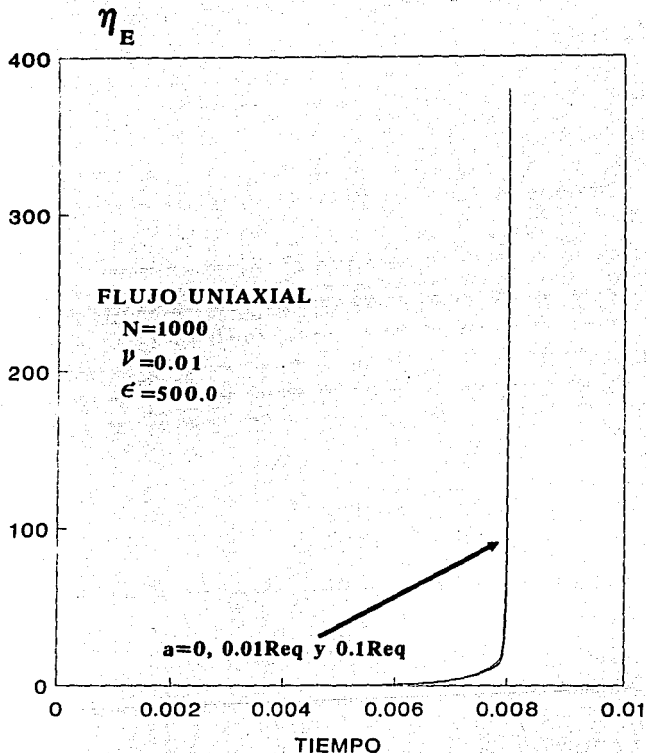


Fig. 3.24. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=500.0$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

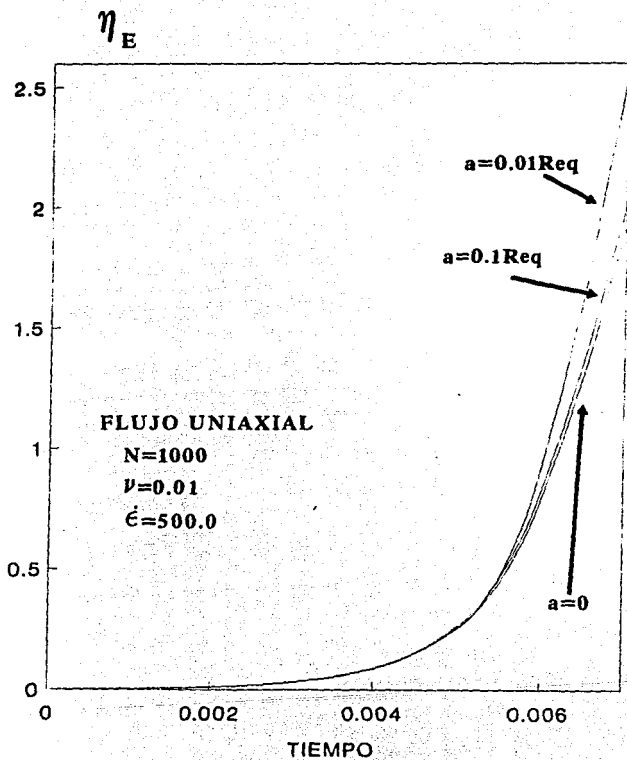


Fig. 3.25. Misma figura anterior mostrando la variación de la viscosidad a tiempos cortos.

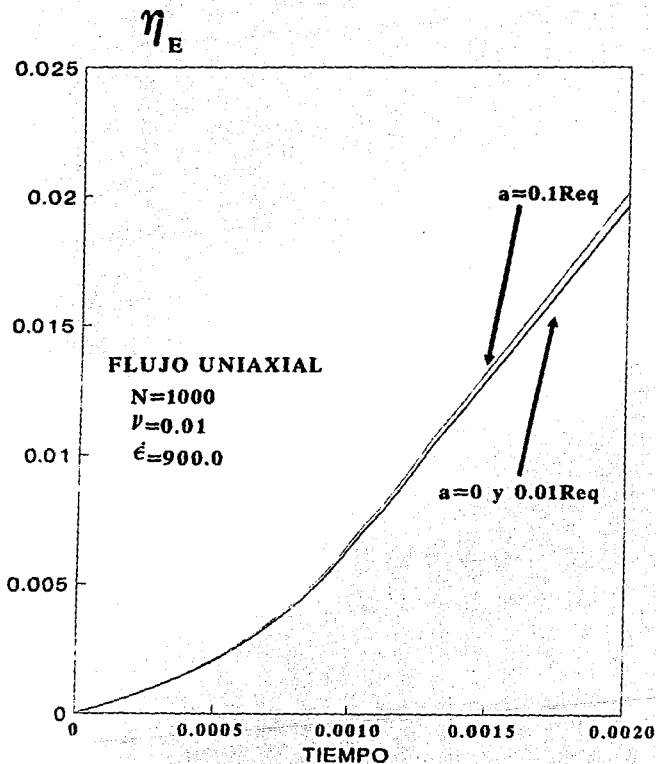


Fig. 3.26. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=900.0$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas. Escala de tiempos cortos.

hechas para la variación de la magnitud del vector de configuración.

#### iv) EFECTO DE $\epsilon$ EN LA INTERACCIÓN HIDRODINÁMICA.

En el siguiente par de gráficas se comparan las respuestas dadas por la mancuerna con y sin interacción hidrodinámica utilizando cuatro valores diferentes de la rapidez de extensión. La selección de estos valores está basada en que al ser  $\epsilon$  pequeña se distinguen mejor los efectos de la interacción hidrodinámica, además de que es posible alcanzar regímenes permanentes. La Fig. 3.27 muestra la variación del producto  $N\langle R^2 \rangle$  y la Fig. 3.28 la de la viscosidad. En ellas se superponen los resultados correspondientes a  $\epsilon = (0.1, 0.5, 0.9, 10.0)$ , con el fin de resaltar y observar simultáneamente las diferencias entre ellos. Ambas gráficas muestran para todas las curvas, la excepción corresponde a las predicciones de  $\epsilon = 10.0$ , que el efecto de incluir interacción hidrodinámica es el aumento del tamaño de la mancuerna y en consecuencia el aumento de viscosidad. Nótese cómo es la influencia de la interacción hidrodinámica en los valores estacionarios de las dos variables. Si  $\epsilon \leq 0.5$  la diferencia entre ambas predicciones, aunque pequeña, es apreciable. Con el valor intermedio de  $\epsilon = 0.9$ , se observa una diferencia mayor entre las dos curvas. Y finalmente para  $\epsilon = 10.0$ , las dos curvas vuelven a unirse, lo que indica que cesa el efecto del tamaño finito de las esferas. Es decir, la región comprendida entre  $\epsilon \rightarrow 0.0$  y  $\epsilon = 10.0$ , se caracteriza por la existencia de dos zonas bien definidas. En una de ellas, la primera, se va incrementando el efecto de la interacción hidrodinámica hasta alcanzar un máximo, posteriormente el efecto del flujo principal es el dominante.

#### v) EFECTO DEL DISOLVENTE.

Una de las ventajas de la aplicación del método de las fuerzas inducidas en el cálculo de los tensores de movilidad es lograr la capacidad de observar el efecto del disolvente en el cálculo de  $N\langle R^2 \rangle$  y en la viscosidad de la solución de mancuernas. En las siguientes dos gráficas (Figs. 3.29 y 3.30), se varía la viscosidad cinemática tomando los valores de  $\nu = (0.001, 0.01, 1.0)$  y se mantienen constantes la rapidez de extensión en un valor arbitrario igual a 0.5 y el radio de las esferas de la mancuerna ( $Rad = 0.1Req$ ).

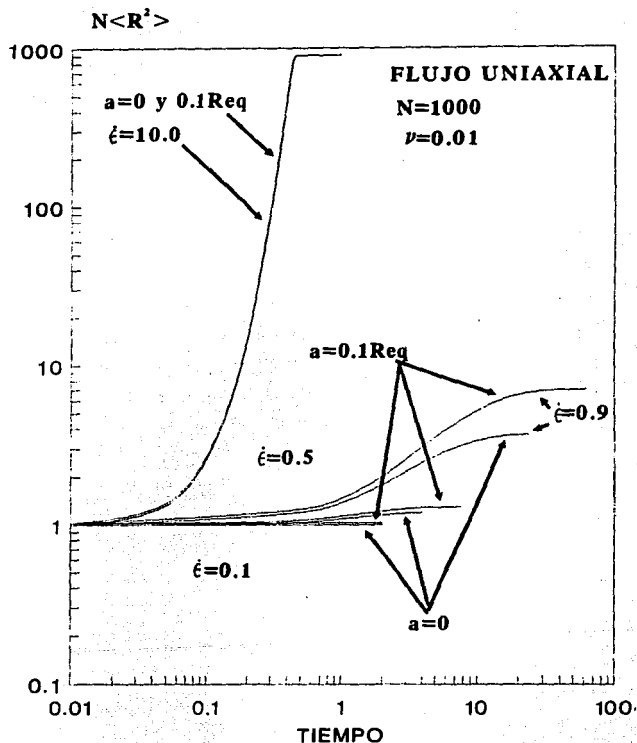


Fig. 3.27. Representación de  $N\langle R^2 \rangle$  contra tiempo. Superposición de curvas con y sin interacción hidrodinámica. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores de  $\dot{\epsilon}$ .

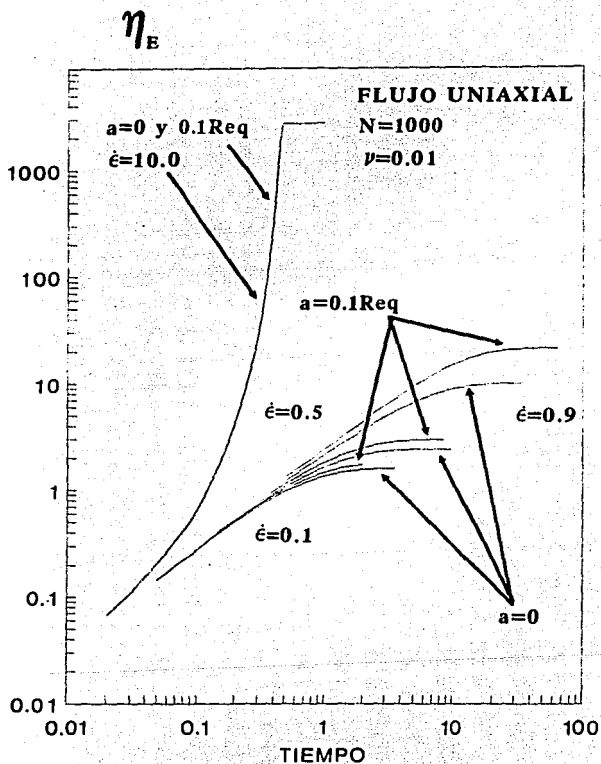


Fig. 3.28. Representación de viscosidad contra tiempo. Superposición de curvas con y sin interacción hidrodinámica. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores de  $\dot{\epsilon}$ .

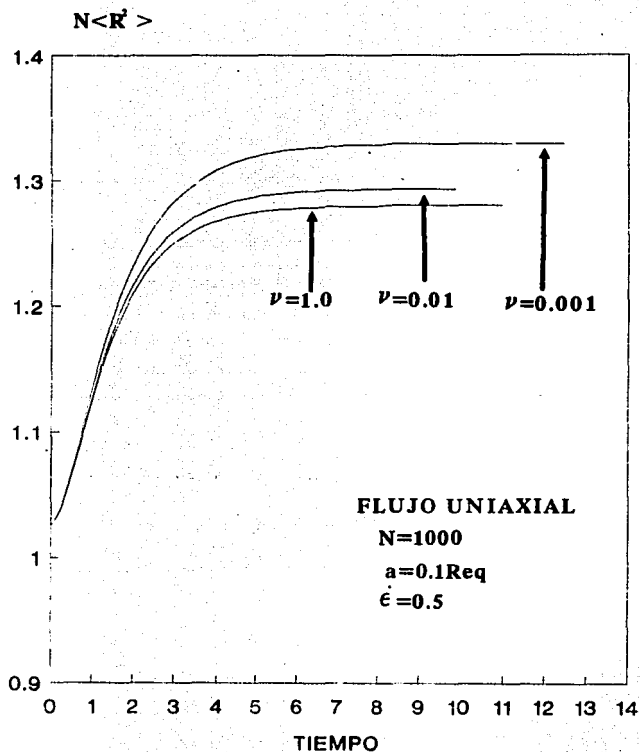


Fig. 3.29. Efecto del disolvente. Representación de  $N\langle R^2 \rangle$  contra tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=0.5$ ,  $\text{Rad}=0.1\text{Req}$ . Diferentes valores de  $\nu$ .

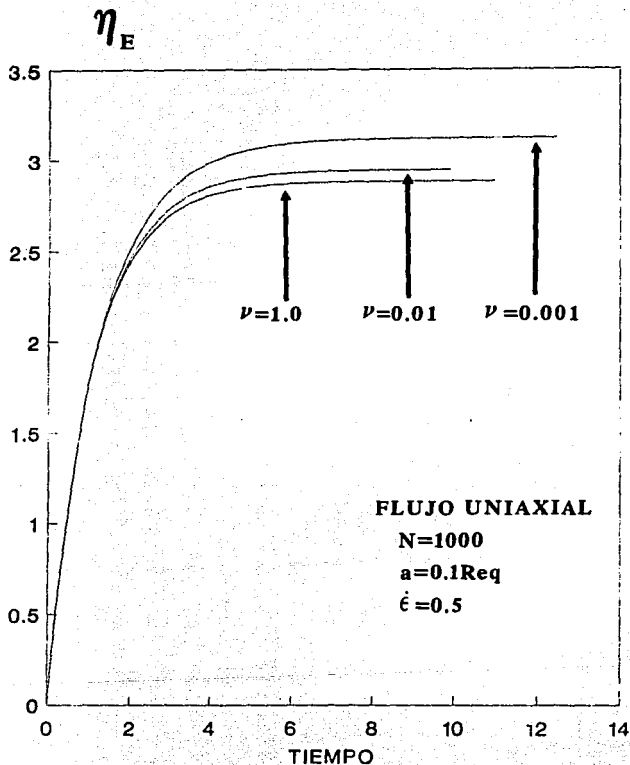


Fig. 3.30. Efecto del disolvente. Representación de viscosidad contra tiempo. Flujo extensional uniaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=0.5$ ,  $\text{Rad}=0.1\text{Req}$ . Diferentes valores de  $\nu$ .



En la Fig. 3.29 se observa la variación temporal de  $\langle N \langle R^2 \rangle \rangle$ . Para  $\text{Rad}=0.1 \text{Req}$ , la mancuerna inmersa en el fluido de viscosidad cinemática  $\nu$  menor, alcanza una mayor extensión, mientras que si  $\nu=1.0$  la mancuerna encuentra mayor resistencia del medio y su alargamiento es menor. Con respecto a una viscosidad cinemática unitaria, las otras dos soluciones incrementan su extensión en aproximadamente 0.8 y 3.0% para los sistemas con  $\nu=0.01$  y  $\nu=0.001$ , respectivamente. Por otro lado, la Fig. 3.30 muestra que al ser menor la viscosidad del disolvente, la resistencia del fluido es menor y las perturbaciones producidas en el medio se disipan más lentamente. De manera global la interacción hidrodinámica es mayor. En este caso los incrementos en la viscosidad de la solución son de 4.0 y 10.0% aproximadamente, siguiendo el mismo procedimiento de comparación descrito en el caso de  $\langle N \langle R^2 \rangle \rangle$ .

### III.2.2 FLUJO EXTENSIONAL BIAIXIAL.

En los párrafos siguientes se presentarán análisis equivalentes a los realizados para el flujo uniaxial. Para este flujo las  $\dot{\epsilon}$  consideradas son -0.10, -0.50, -0.90 y -10.0. La selección de este conjunto de valores se hizo en atención a los resultados del flujo anterior, al considerar que las mayores diferencias producidas por la interacción hidrodinámica se manifiestan a  $\dot{\epsilon}$  bajas. De manera simultánea a la descripción de la variación del vector extremo-extremo y del comportamiento de la función viscosidad, se hará un análisis comparativo entre ambos tipos de flujos.

#### 1) MAGNITUD DEL VECTOR DE CONFIGURACIÓN.

En la Fig. 3.31 se muestra la variación del producto de  $N$  por la magnitud del cuadrado del vector de configuración con el tiempo, para un  $\dot{\epsilon}=-0.10$ . Nótese la influencia que ejerce el tamaño finito de los radios de las esferas con respecto al caso que se tiene en ausencia de interacciones hidrodinámicas. La mancuerna se aleja muy poco de su configuración al equilibrio de tal forma que en estado estacionario la longitud final alcanzada no es muy grande. Considerando los dos tipos de flujos, tanto por los tiempos transitorios como por las extensiones logradas, pueden considerarse situaciones similares (Fig.3.5).

La variación temporal de  $\langle N \langle R^2 \rangle \rangle$  sigue un comportamiento muy semejante

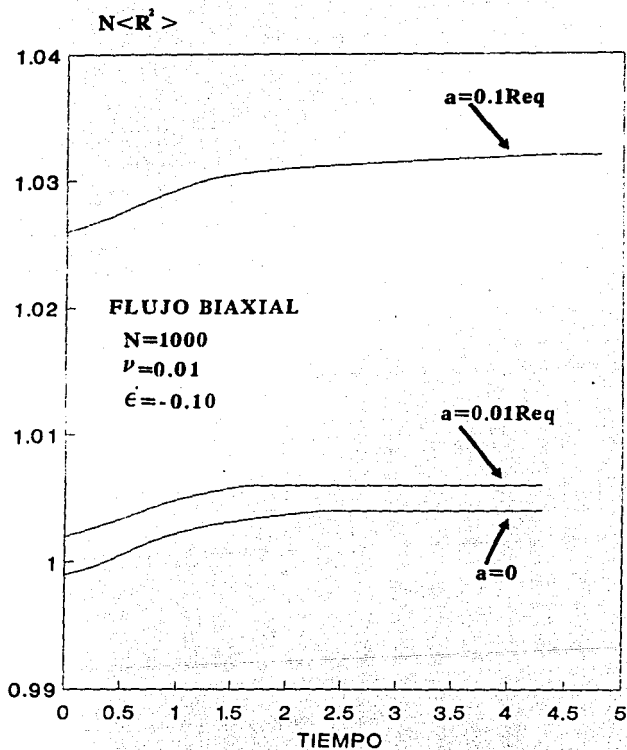


Fig. 3.31. Variación de  $N \langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-0.10$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores de radio de las esferas.

para los  $\dot{\epsilon}$  sucesivos: -0.50 y -0.90 (Figs. 3.32 y 3.33). La semejanza también se conserva al comparar estos resultados con los del flujo uniaxial (Figs. 3.6 y 3.7). En el flujo biaxial las extensiones moleculares son menores y el periodo transitorio es de menor duración. Los incrementos relativos del tamaño molecular son 2.6, 4.5 y 8.7% para  $\dot{\epsilon} = -0.10, -0.50$  y  $-0.90$  respectivamente.

Lo anterior puede interpretarse según sea la variación de los momentos  $\langle R_x^2 \rangle$  y  $\langle R_y^2 \rangle$ . A diferencia del flujo extensional uniaxial, en el biaxial los momentos dominantes son los  $\langle R_x^2 \rangle$  y  $\langle R_y^2 \rangle$  (Figs. 3.34, 3.35 y 3.36). El crecimiento es bidimensional en detrimento del  $\langle R_z^2 \rangle$ , por lo que la extensión total tiene que ser necesariamente menor. Las curvas de los momentos con  $\dot{\epsilon} = -0.90$  presentan un detalle significativo, en particular la curva referente a las esferas de mayor radio. En ésta aparece una diferencia entre cada uno de estos momentos, siendo  $\langle R_x^2 \rangle < \langle R_y^2 \rangle$  para todo tiempo mayor a 2. Esta observación puede interpretarse como un efecto de la interacción hidrodinámica que provoca deformaciones desiguales del elemento material. No existe confirmación experimental de este hecho. La misma situación se manifiesta para  $\dot{\epsilon} = -10.0$  (Fig. 3.37).

#### 11) VISCOSIDAD EXTENSIONAL.

Las figuras de la 3.38 a la 3.41 muestran el comportamiento transitorio de la viscosidad extensional en todo el intervalo considerado de  $\dot{\epsilon}$ ,  $[-10.0, -0.10]$ . Obsérvese que para  $\dot{\epsilon} > -10.0$  la variación de esta función es similar en todos los casos; sin embargo, los valores estacionarios son menores si  $\dot{\epsilon} = -0.50$ . La representación gráfica de estos valores en función de la rapidez de extensión presenta un mínimo, lo que concuerda con los cálculos realizados en régimen permanente (Fig. 3.4) [31]. La Fig. 3.41 indica que para el valor mínimo de  $\dot{\epsilon}$  considerado aquí, las mancuernas alcanzan extensiones considerables y como consecuencia altas viscosidades en comparación con los otros tres valores de  $\dot{\epsilon}$ . Es de importancia resaltar que el régimen permanente se alcanza en ausencia de interacciones hidrodinámicas, mientras que la presencia de éstas provoca la existencia de un máximo, seguido de una disminución paulatina que puede atribuirse a la variación en el crecimiento de los momentos.

Las dos últimas gráficas de esta sección (Figs. 3.42 y 3.43) repiten el análisis hecho con las Figs. 3.27 y 3.28 del flujo extensional uniaxial.

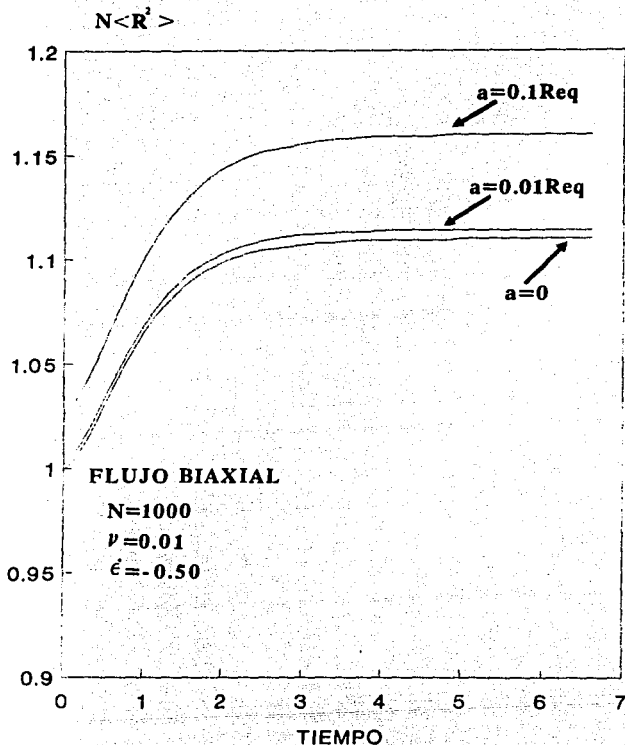


Fig. 3.32. Variación de  $N\langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-0.50$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores de radio de las esferas.

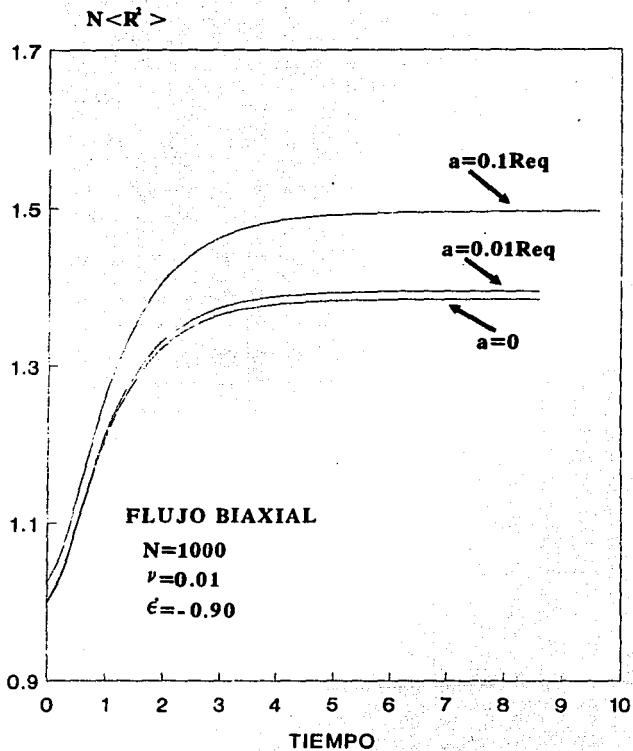


Fig. 3.33. Variación de  $N\langle R^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\epsilon=-0.90$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores de radio de las esferas.

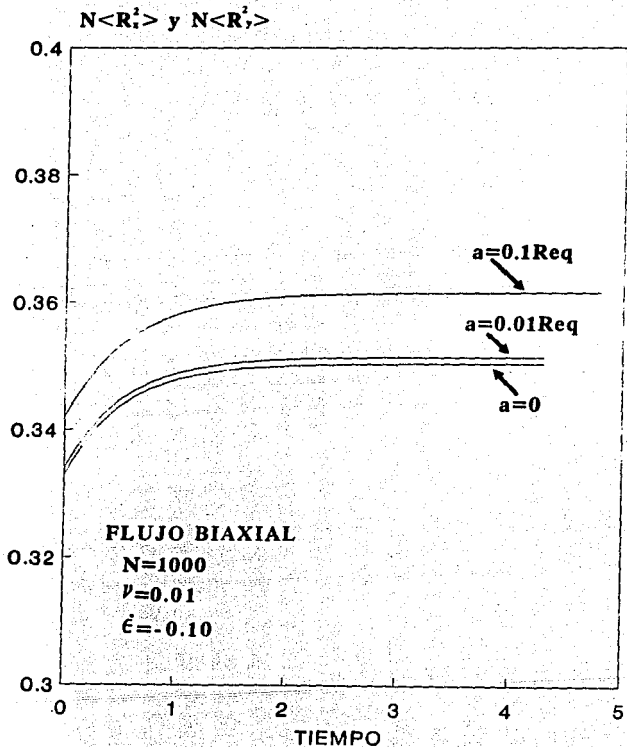


Fig. 3.34. Variación de  $N\langle R_x^2 \rangle$  y  $N\langle R_y^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-0.10$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

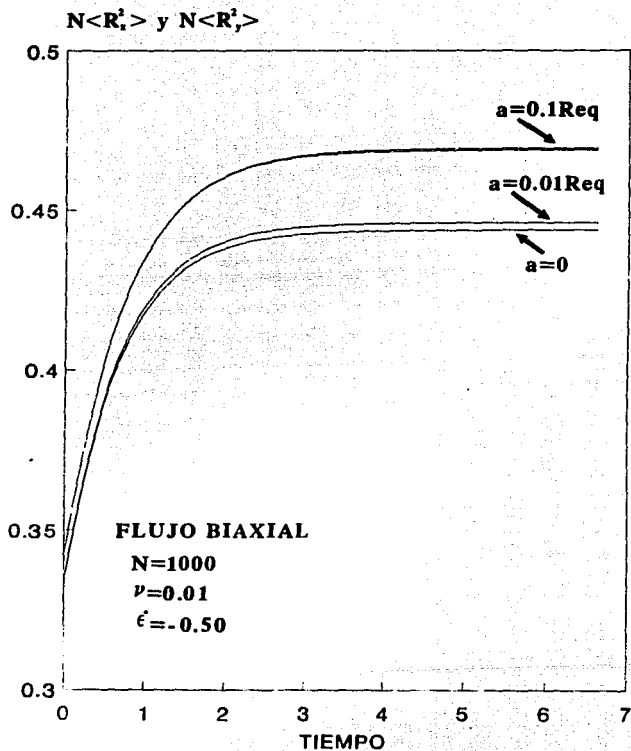


Fig. 3.35. Variación de  $N\langle R_x^2 \rangle$  y  $N\langle R_y^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-0.50$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

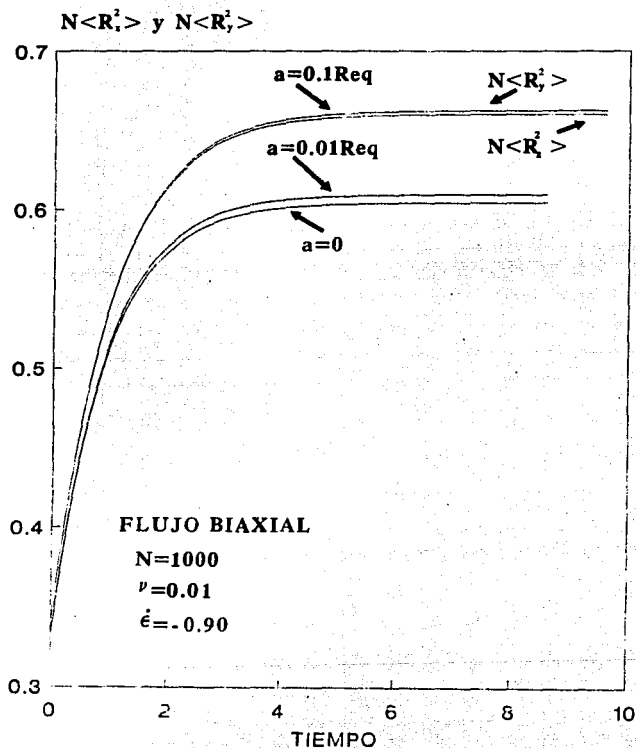


Fig. 3.36. Variación de  $N\langle R_x^2 \rangle$  y  $N\langle R_y^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-0.90$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.



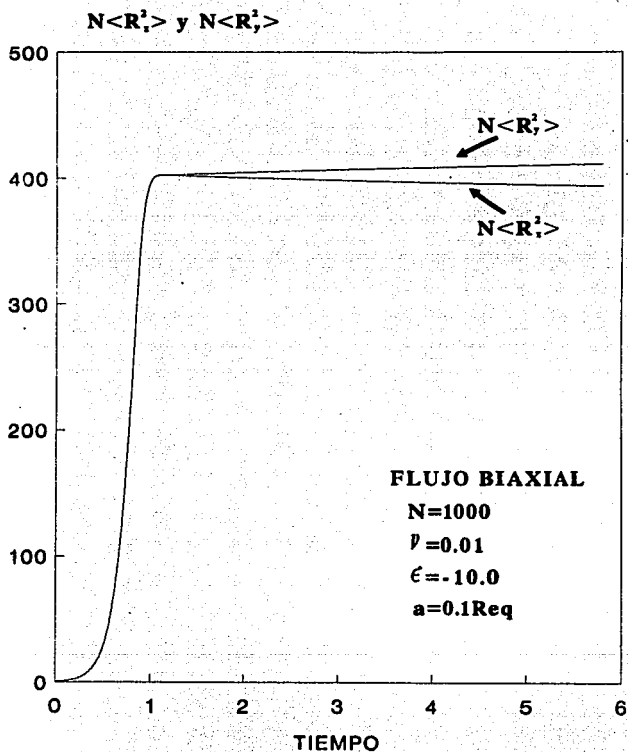


Fig. 3.37. Variación de  $N\langle R_x^2 \rangle$  y  $N\langle R_y^2 \rangle$  en función del tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-10.0$ ,  $\nu=0.01$ ,  $Rad=0.1Re_q$ .

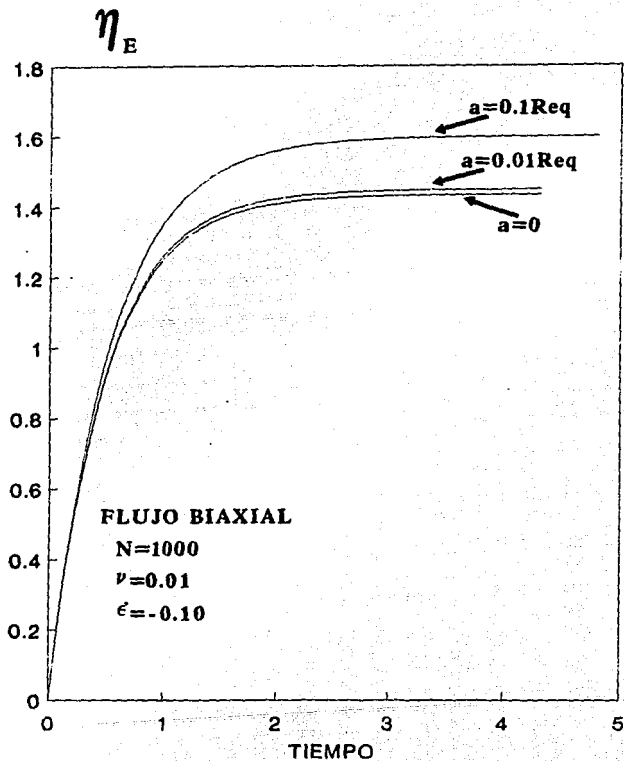


Fig. 3.38. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-0.10$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

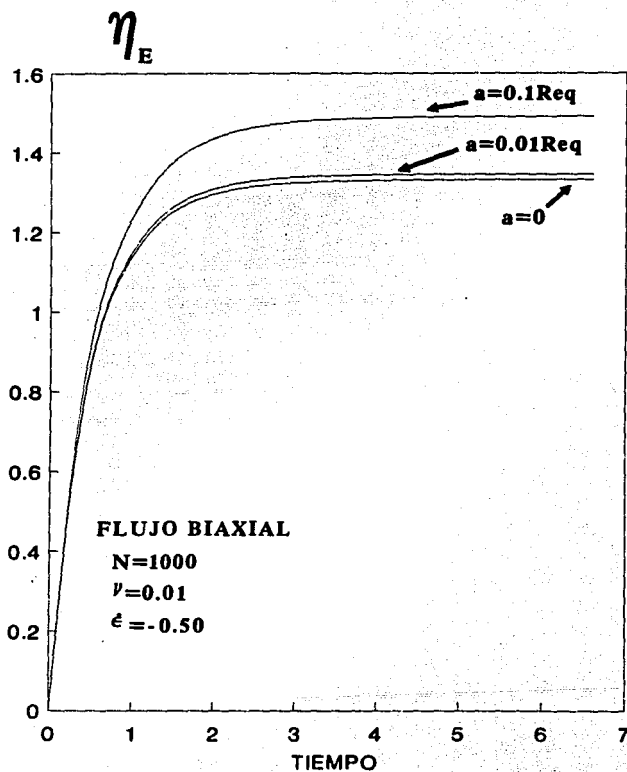


Fig. 3.39. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-0.50$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

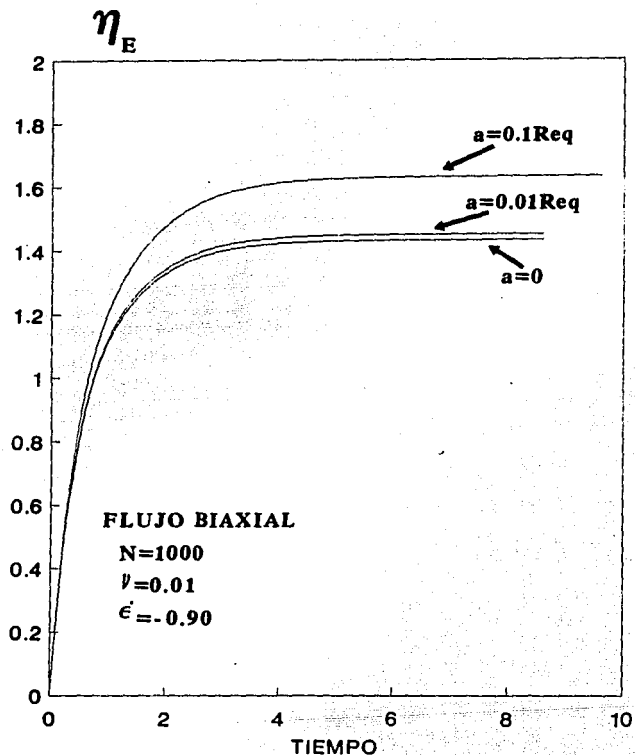


Fig. 3.40. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-0.90$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

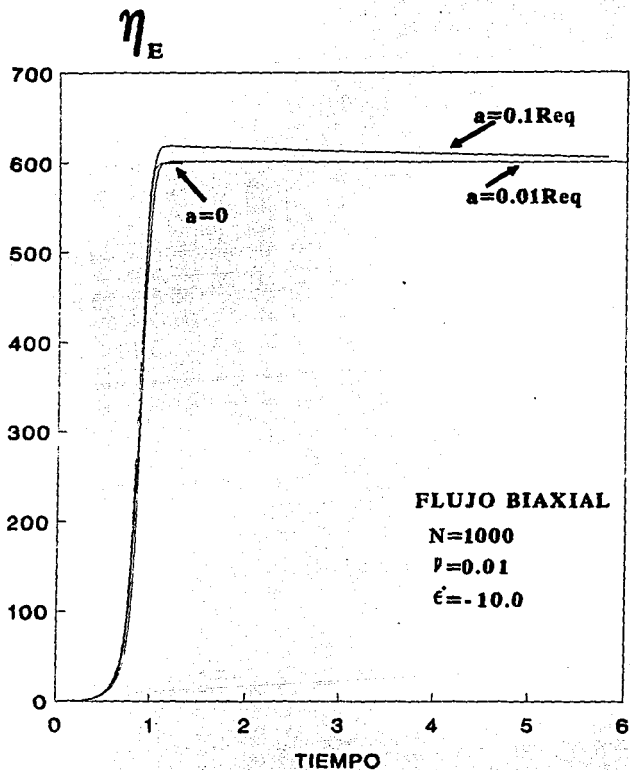


Fig. 3.41. Variación de la viscosidad extensional con respecto al tiempo. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\dot{\epsilon}=-10.0$ ,  $\nu=-0.01$ . Diferentes valores del radio de las esferas.

Es decir, se sobreponen las curvas correspondientes a  $\text{Rad}=0.0$  y  $\text{Rad}=0.1\text{Re}_q$  en coordenadas logarítmicas con el fin de apreciar el efecto de las interacciones hidrodinámicas. La Fig. 3.42 presenta a  $N\langle R^2 \rangle$  contra tiempo. Al igual que en el análisis anterior correspondiente al flujo uniaxial, el efecto de la interacción hidrodinámica se manifiesta desde  $\dot{\epsilon}=-0.10$  resultando en el aumento de la dimensión molecular. En contraste para  $\dot{\epsilon}=-10.0$  el efecto desaparece para  $t>1$ . Sin embargo aparece un fenómeno sin paralelo en el flujo uniaxial con esta misma rapidez de extensión. Si  $t<1$  y especialmente para  $t>0$ , las curvas de crecimiento muestran diferentes trayectorias que indican que a tiempos cortos el efecto dominante es el de la interacción hidrodinámica. Efecto que desaparece con el tiempo. Es importante destacar que cuando las  $\dot{\epsilon}>0$  la influencia de la interacción hidrodinámica permanece y se hace más notoria a medida que el tiempo transcurre, mientras que con un  $\dot{\epsilon}=-10.0$  se tiene el efecto contrario. La distribución de curvas para la función viscosidad sigue el mismo patrón que el vector extremo-extremo, aunque las diferencias son menores y no pueden apreciarse con claridad (Fig. 3.43). En particular nótese la diferencia entre las curvas con y sin interacción hidrodinámica para la menor  $\dot{\epsilon}$ , tanto al inicio del flujo como en la región de saturación.

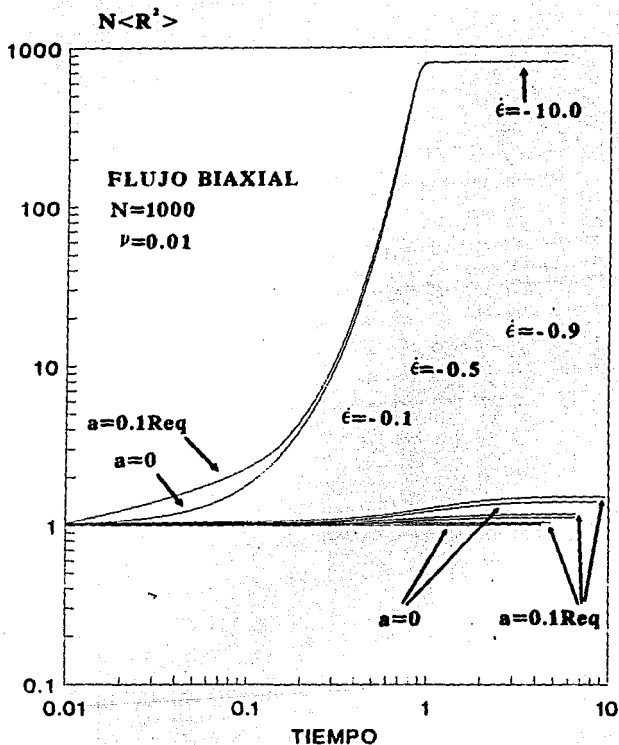


Fig. 3.42. Representación de  $N \langle R^2 \rangle$  contra tiempo. Superposición de curvas con y sin interacción hidrodinámica. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores de  $\dot{\epsilon}$ .

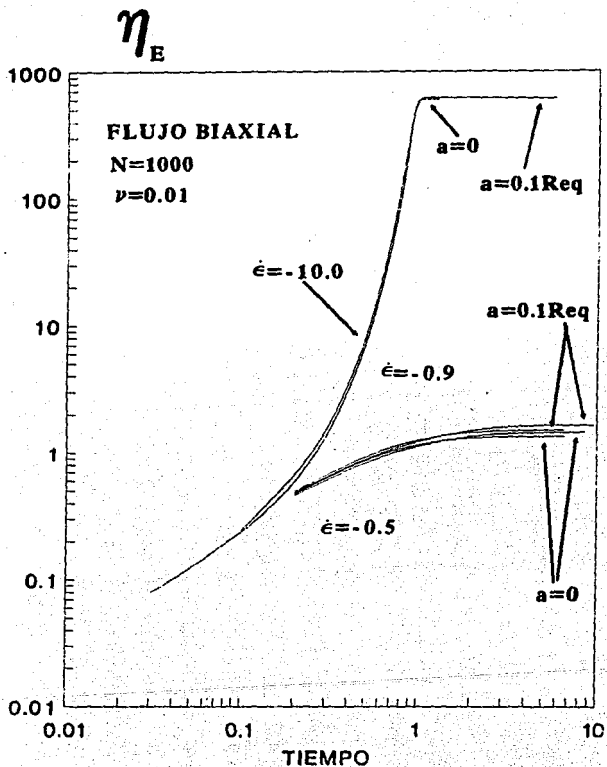


Fig. 3.43. Representación de viscosidad contra tiempo. Superposición de curvas con y sin interacción hidrodinámica. Flujo extensional biaxial.  $N=1000$ ,  $\nu=0.01$ . Diferentes valores de  $\dot{\epsilon}$ .



#### IV. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA VISCOSIDAD EXTENSIONAL. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

De forma análoga al capítulo precedente, la organización de éste se divide primeramente en la presentación de algunos comentarios generales y útiles para establecer el problema a tratar; en seguida se plantean las premisas correspondientes al caso estacionario, cuyos resultados dan origen al estudio del flujo transitorio que se discute en la parte final.

La determinación de funciones materiales en diferentes tipos de flujos constituye, en la actualidad, una área de investigación muy importante debido a que el problema de caracterizar reológicamente fluidos poliméricos es de gran interés científico e industrial.

Los flujos extensionales poseen la peculiaridad de que la velocidad del fluido y el gradiente de velocidades son paralelos. En consecuencia las deformaciones desarrolladas son muy superiores a las alcanzadas en un flujo cortante en condiciones comparativamente similares.

A nivel industrial, los flujos extensionales se presentan principalmente en procesos de manufactura de fibras, pero también pueden mencionarse como ejemplos el recubrimiento de cables, en moldeo por inyección, extrusión, etc. Es por lo anterior que se requiere contar con métodos que permitan determinar, a partir de datos de laboratorio o de campo, las propiedades reológicas del material que se procese.

La extracción de información confiable de datos de flujos extensionales (extrusión de fibras) para el cálculo de funciones materiales, se dificulta por ciertos factores que impiden la generación de flujos de tipo viscométrico a lo largo del filamento (Fig. 4.1). Entre estos factores se pueden mencionar la región de precorte (zona superior del filamento) y la región de succión (zona inferior del filamento). A esta última pertenece una fuerza aplicada en la dirección relativa al eje del flujo que causa que los esfuerzos aumenten continuamente y provoca la disminución del área transversal del filamento; como resultado, la velocidad aumenta y la rapidez de deformación (extensión) también cambia localmente (Ec. IV.2). Por tanto, en este tipo de situaciones el régimen permanente no puede alcanzarse.

El objetivo de esta sección es comparar el comportamiento de un flujo puro o estrictamente extensional, caracterizado por una cinemática

perfectamente definida (Ec. II.35a), con un flujo extensional real como el producido en un dispositivo experimental. De esta comparación es posible establecer un procedimiento para el cálculo de las propiedades materiales extensionales de soluciones diluidas y adicionalmente, obtener información de los cambios de la conformación molecular que se verifican durante los flujos de esta clase.

#### IV.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL.

En el capítulo anterior se puso de manifiesto que los efectos debidos a la interacción hidrodinámica son importantes sólo en cierto intervalo de la rapidez de deformación ( $\dot{\epsilon} < 100$ ). Para las condiciones experimentales del viscosímetro que en breve será descrito, la influencia de la interacción hidrodinámica no es determinante en el proceso de flujo y es suficiente considerar manguernas elásticas no lineales con propiedades hidrodinámicas dependientes de la conformación, capaces de representar el comportamiento de macromoléculas rígidas o flexibles. Así, en lo subsecuente, se adoptará el enfoque fenomenológico para la descripción del flujo filiforme de una solución polimérica.

Basándose en las ideas anteriores se analiza un proceso similar a aquel mediante el cual se producen fibras de polímero. En términos generales, este proceso consiste en la aplicación de una fuerza de tensión a un polímero fundido que sale de un capilar para provocar su alargamiento. Aquí se trata de un sistema experimental para polímeros en solución. El flujo es del tipo extensional uniaxial, en el cual un filamento de líquido se forma por medio de un dispositivo de succión [47]. Utilizando los modelos reológico-moleculares presentados en los capítulos anteriores junto con un balance de cantidad de movimiento a lo largo del filamento, es posible establecer un procedimiento para el cálculo de la viscosidad y, adicionalmente, obtener información de los cambios de la conformación molecular que se verifican durante un flujo de esta clase.

En términos muy generales, el arreglo experimental consiste de un filamento de solución diluida de polímero que surge de un capilar conectado a un recipiente en el cual se miden cambios de presión (Fig. 4.1). El esfuerzo extensional inicial se evalúa de las variaciones de la presión al aplicar el vacío y la disminución del radio del filamento en la dirección del flujo se determina ópticamente. Los valores de la velocidad y del

# APARATO EXPERIMENTAL

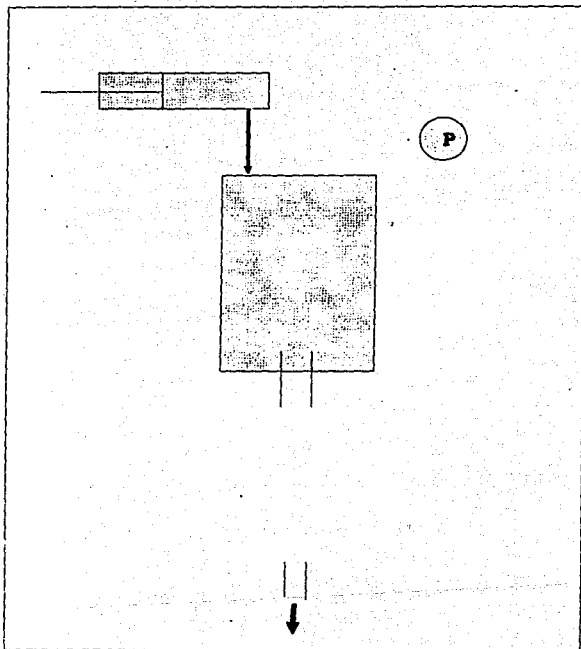


FIG. 4.1

esfuerzo en la región de flujo se obtienen del balance de cantidad de movimiento acoplado con el modelo de mancuernas. El balance de cantidad de movimiento incluye las fuerzas inerciales e incorpora los parámetros experimentales de flujo, permitiendo así la simulación numérica de la situación experimental. El arrastre del aire, la aceleración de la gravedad y la tensión superficial no se consideran, basándose en las condiciones experimentales prevaletentes en este tipo de equipos experimentales [48,49]. El balance diferencial de cantidad de movimiento es

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\tau_{zz} - \tau_{xx}}{V} \right] - \rho \frac{dV}{dz} = 0 \quad (IV.1)$$

y la rapidez de extensión

$$\dot{z}' = \frac{dV}{dz} \quad (IV.2)$$

Mediante un esquema de diferencias finitas, las ecuaciones anteriores se transforman en  $(V=V_n)$

$$\left( \frac{\tau_{zz} - \tau_{xx}}{V} \right)_{n+1} = V_{n+1} \left\{ \left[ \left( \frac{\tau_{zz} - \tau_{xx}}{V} \right)_{n+1} \right] / V_n \right\} + \rho (V_{n+1} - V_n) \quad (IV.3)$$

$$z_{n+1} = z_n + (V_{n+1} - V_n) / \dot{z}' \quad (IV.4)$$

$z$  es la coordenada relativa a la dirección del flujo y el tiempo transcurrido se evalúa con facilidad mediante

$$t(z) = \int V^{-1}(z) dz \quad (IV.5)$$

Las ecuaciones que describen la formación del filamento de fluido se obtienen de la resolución simultánea de las ecuaciones del modelo molecular (II.51-II.54) y las correspondientes al balance diferencial de cantidad de movimiento (IV.3-IV.5). A partir de las condiciones iniciales en el extremo superior del filamento (en  $z=0$  son:  $r_0$ ,  $\tau_0$ ,  $Q$ ; ver tabla IV.1) se resuelve, simultánea y numéricamente, el conjunto anterior de ecuaciones para calcular los perfiles de velocidad y de esfuerzo en cada punto del filamento. El procedimiento se detiene al alcanzarse la longitud

TABLA IV. I

TABLA IV. IA

ALCOMER 120

Corridas	L(m)	$r_0 \times 10^2$ (m)	$Q \times 10^6$ (m <sup>3</sup> /s)	$\tau_0$ (N/m <sup>2</sup> )	F(N)
C11	0.0063	0.0693	0.28	241.87	0.0016264
C12	0.0063	0.0781	0.28	180.18	0.0008987
C21	0.0063	0.0712	0.21	306.25	0.0013386
C22	0.0063	0.0761	0.21	209.37	0.0006915
C31	0.0080	0.0800	0.28	144.51	0.0015607
C32	0.0080	0.0800	0.28	104.27	0.0011105
C41	0.0080	0.0761	0.20	159.06	0.0009618
C42	0.0080	0.0781	0.20	116.46	0.0007251
C51	0.0045	0.0683	0.28	387.56	0.0013181
C52	0.0045	0.0703	0.28	290.74	0.0008420
C61	0.0045	0.0568	0.20	448.56	0.0008009
C62	0.0045	0.0693	0.20	332.42	0.0006489

TABLA IV. IB

PEO

Corridas	L(m)	$r_0 \times 10^2$ (m)	$Q \times 10^6$ (m <sup>3</sup> /s)	$\tau_0$ (N/m <sup>2</sup> )	F(N)
D11	0.0078	0.0742	0.30	580.67	0.0016855
D12	0.0078	0.0742	0.23	624.27	0.0014763
D13	0.0074	0.0761	0.23	487.75	0.0013412
D40	0.0068	0.0751	0.31	240.78	0.0012915
D51	0.0062	0.0751	0.30	535.94	0.0019036
D60	0.0071	0.0791	0.33	142.16	0.0012237
D71	0.0115	0.0742	0.30	527.00	0.0018990
D81	0.0126	0.0810	0.31	515.73	0.0031654

L longitud del filamento

F fuerza localizada en el extremo inferior del filamento

Q flujo volumétrico

 $\tau_0$  esfuerzo inicial localizado en el extremo superior del filamento $r_0$  radio inicial del filamento

experimental del filamento y la fuerza de succión (Fig. 4.2).

Los factores que relacionan las variables del modelo molecular (adimensionales), con las del balance de cantidad de movimiento son el número de Weissenberg y el "parámetro de fuerza inversa", definidos respectivamente como sigue [49]:

$$We = \lambda_H V_0 / L \quad \zeta = Q r_0 / F V_0 \quad (IV.6)$$

con L.- longitud del filamento

F.- fuerza de succión

$V_0$ .- velocidad promedio en  $z=0$

$\tau_0$ .- esfuerzo inicial en  $z=0$

Q.- gasto volumétrico

otras variables adimensionales son las siguientes:

$$z^* = z/L \quad r^* = r/r_0 \quad (IV.7)$$

$r_0$ .- radio inicial del filamento ( $z=0$ ).

Las predicciones del modelo se comparan con los datos experimentales adimensionales generados en un viscosímetro de Gupta-Sridhar [47,50] (Fig. 4.1).

Los fluidos utilizados fueron una solución de Alcomer (copolímero de acrilamida y acrilato de sodio) de 200 ppm y otra solución de óxido de polietileno (PEO) con una concentración de 3000 ppm. Las propiedades viscoelásticas lineales  $\eta'$  y  $G'$ , viscosidad dinámica y módulo de almacenamiento respectivamente, se muestran en las figuras 4.3 y 4.4. La viscosidad a cero rapidez de deformación ( $\eta_0$ ) y el tiempo de relajación de Maxwell (ver apéndice) a temperatura ambiente (20 °C) fueron respectivamente: para el Alcomer, 0.1 Pa s y 0.28 s; y para la segunda solución, 0.031 Pa s y 0.06 s.

Las condiciones experimentales se presentan en la tabla IV.1. En ésta, F representa la fuerza desarrollada a lo largo del filamento y calculada mediante el balance de cantidad de movimiento (Ec. IV.3).

En la tabla IV.1 puede observarse que la longitud de los filamentos varía de 4.5 a 12.6 mm. Estas longitudes son adecuadas para lograr flujos

## DIAGRAMA DEL FILAMENTO DE FLUIDO

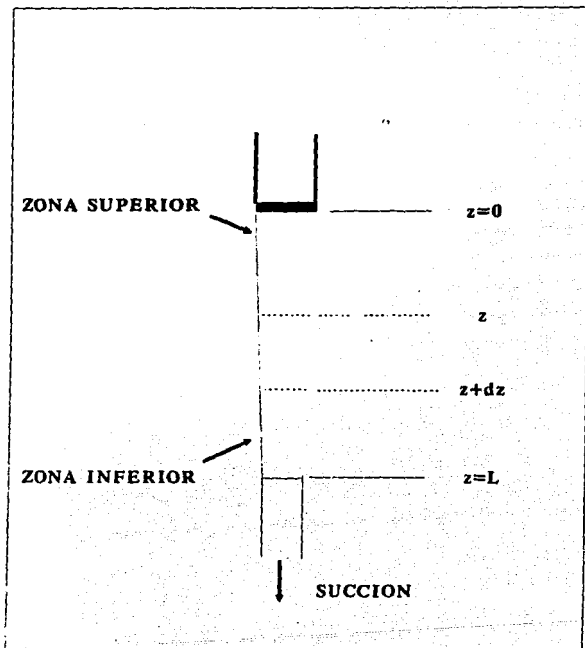


FIG. 4.2

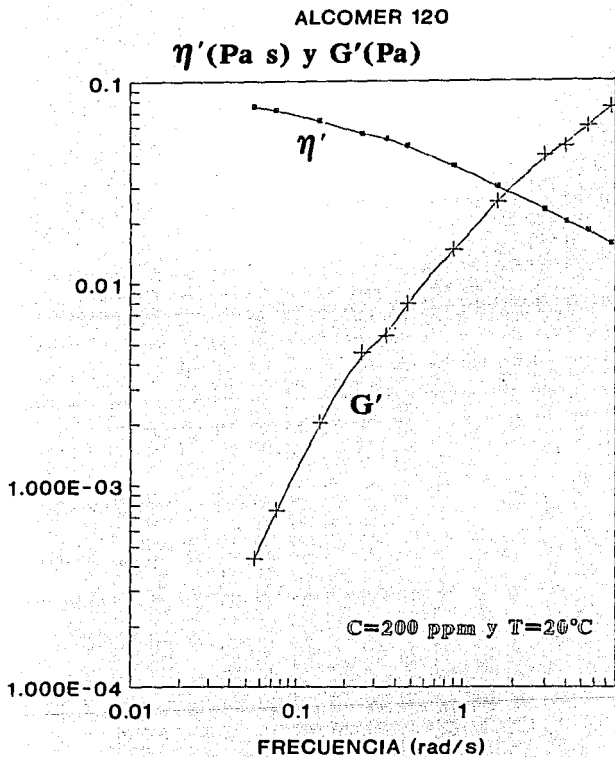


Fig. 4.3. Propiedades viscoelásticas lineales.  $\eta'$  y  $G'$ . Alcomer.



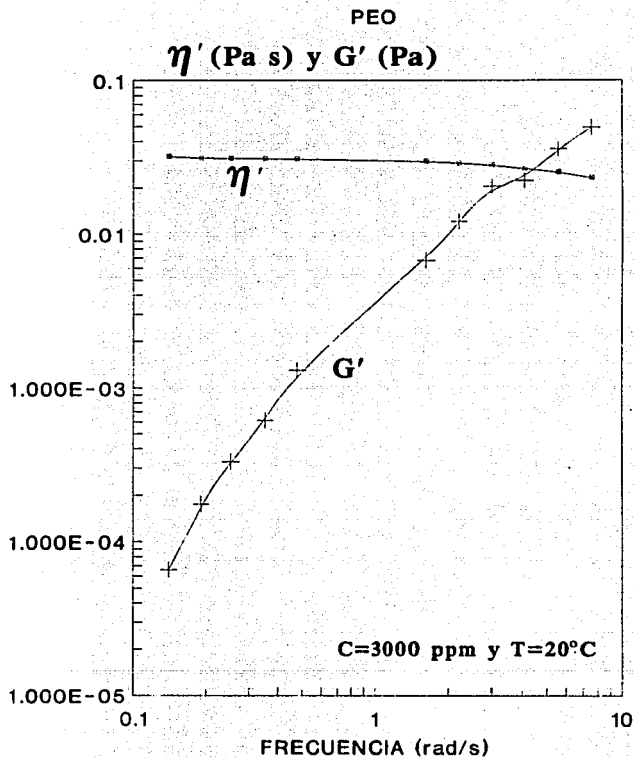


Fig. 4.4. Propiedades viscoelásticas lineales.  $\eta'$  y  $G'$ . PEO.

estables sin fluctuaciones en la forma del filamento. La velocidad desarrollada se encuentra comprendida, en la mayoría de los casos, entre 20 cm s<sup>-1</sup> y 400 cm s<sup>-1</sup>. De esta manera el valor promedio de la rapidez de deformación es aproximadamente de 400 s<sup>-1</sup> y el tiempo de tránsito de un elemento de fluido varía entre 10<sup>-3</sup> y 10<sup>-2</sup> segundos. Si se define la deformación como el producto de la rapidez de deformación típica (representativa) por el tiempo de tránsito ( $c = \dot{\epsilon} t_{\text{rep tran}}$ ), se encuentra que la deformación total que experimenta un elemento material puede ser de hasta cuatro veces sus dimensiones originales. Con este grado de deformación y tomando en cuenta que los valores del tiempo de tránsito de los elementos de fluido son más pequeños que los tiempos característicos de las soluciones, es evidente que el fluido que sale del capilar no logra relajarse. En consecuencia, puede omitirse cualquier efecto producido por las propiedades elásticas de la solución a la salida del capilar (hinchamiento del fluido). No obstante lo anterior, el perfil del flujo extensional no se desarrolla completamente hasta que alcanza aproximadamente una deformación unitaria, como se demostrará posteriormente.

La influencia de la zona de precorte, como se conoce a estos efectos, ha sido considerada en algunas investigaciones de flujos extensionales. Por ejemplo, se ha observado que la viscosidad extensional de algunas soluciones sufre un incremento en esta zona [51,52]. La evaluación de estos efectos sólo es posible mediante la comparación de resultados experimentales con predicciones de modelos teóricos. En resumen, en tiempos cortos la influencia de los efectos del precorte domina la respuesta reológica del sistema, mientras que para deformaciones superiores a la unidad ( $c > 1$ ), o lo equivalente a tiempos más largos, la acción del precorte cesa y es posible mejorar la concordancia entre valores experimentales y teóricos.

#### IV. 1.1 RÉGIMEN PERMANENTE.

Lo que a continuación se describe corresponde al tratamiento más simplificado del modelo completo, corresponde también a la primera etapa de investigación en la cual se estudió el comportamiento del sistema (Alcomer) en régimen permanente, para determinar la consistencia del mismo y la factibilidad de hacer estudios más complejos [49].

Los valores del número de subunidades estadísticas  $N$  y del tiempo de relajamiento  $\lambda_H$  que se utilizan en el modelo, se estimaron de acuerdo a los datos de viscosidad dinámica  $\eta'$ , y módulo de almacenamiento  $G'$  de ambas soluciones (Alcomer y PEO). La comparación entre las viscosidades a cero rapidez de deformación y de los tiempos de relajación sirve para evaluar el carácter viscoelástico de una solución con respecto a la otra. Considerando que la viscosidad de las soluciones es proporcional a  $N$  y que en ambos casos las propiedades viscoelásticas de la poliácrlamida  $\eta'$  y  $G'$  son mayores que las correspondientes del polióxido de etileno, se puede utilizar un valor más grande de  $N$  para la predicción del comportamiento de la primera solución. De acuerdo con los datos mostrados en las figuras 4.3 y 4.4, la relación entre tiempos de relajación es cercana a un factor de cuatro y la relación de viscosidades del triple, cuando las mancuernas están próximas a su configuración de ovillo. Así, los valores que representan mejor estos datos y a los experimentales de la tabla IV.1 corresponden a 10000-20000 y 400 para Alcomer y PEO respectivamente.

La solución del sistema de ecuaciones II.51 (sin los términos de las derivadas con respecto al tiempo)-II.54 y IV.3-IV.4, se efectuó numéricamente.

El procedimiento de cálculo es el siguiente: Dada la magnitud del esfuerzo inicial  $\tau_0$ , las ecuaciones II.51 y II.52 constituyen un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas ( $\dot{t}$ ,  $r$ ,  $\langle R^2 \rangle$ ,  $\langle R_V^2 \rangle$ ), a partir del cual puede calcularse la rapidez de extensión local  $\dot{t}$ . Se asigna un valor al incremento de la distancia en la dirección del flujo,  $\Delta z$ , en la ecuación IV.4 y, conociendo la velocidad inicial  $V_0$ , puede evaluarse el siguiente valor de la velocidad  $V_1$ . A continuación el esfuerzo  $\tau$  se obtiene del balance de cantidad de movimiento (Ec. IV.3) para calcular un nuevo valor de  $\dot{t}$  y proseguir del mismo modo, hasta alcanzar el valor de la fuerza de succión en el extremo inferior del filamento.

Los resultados experimentales de la variación del radio de los filamentos con la distancia axial se muestran en la Fig. 4.5. En ella existe un cambio súbito en la vecindad del radio inicial seguido de una variación progresiva con tendencia lineal. La comparación de estos resultados con las predicciones teóricas, mostradas en la Fig. 4.6, indica que la variación ocurre de manera más paulatina en este último caso. Es interesante notar que el mejor ajuste se encuentra para valores de  $z^* > 0.5$  en la mayoría de las curvas. Esta comparación también muestra el efecto del

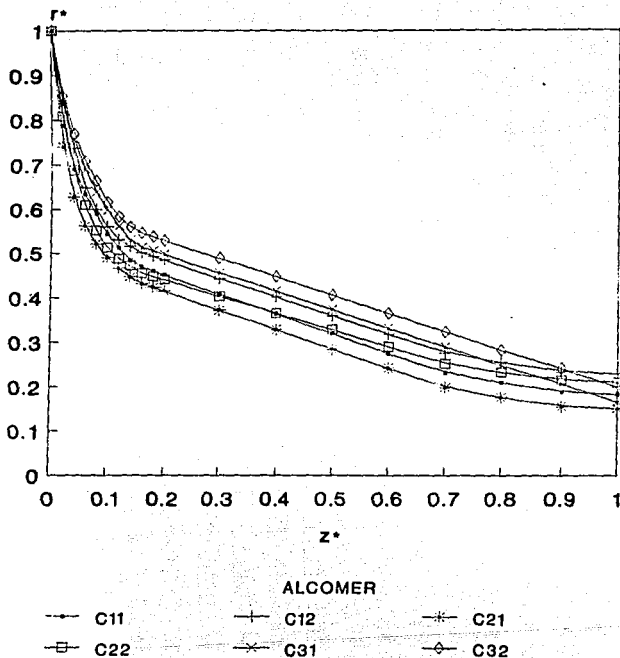
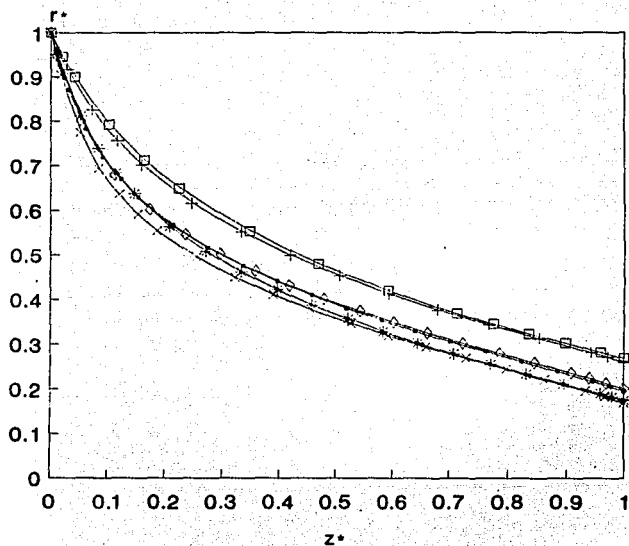


Fig. 4.5. Variación del radio del filamento con la distancia axial. Resultados experimentales adimensionales.



ALCOMER

- |         |         |         |
|---------|---------|---------|
| —•— C11 | —+— C12 | —*— C21 |
| —□— C22 | —×— C31 | —◇— C32 |

Fig. 4.6. Variación del radio del filamento con la distancia axial. Resultados teóricos adimensionales.

precorte en los datos experimentales. En esta zona el flujo que surge del capilar no es extensional, debido a que las deformaciones cortantes que aparecen durante el flujo causan la disminución repentina del radio del filamento. La figura 4.5 muestra además la región de transición a flujo extensional que normalmente se omite en este tipo de análisis:  $z^* < 0.2$ .

Las figuras 4.7 y 4.8 sirven para comparar la variación de la rapidez de extensión con la coordenada axial. Ambas figuras presentan el efecto de la zona del precorte ( $z^* < 0.2$  en la Fig. 4.7) en la parte superior del filamento y también la aceleración producida por la succión en el extremo inferior ( $z^* > 0.6$  en la Fig. 4.7). Igualmente, los resultados del modelo indican la existencia de una longitud, de aproximadamente el 60% de la total, en la que la rapidez de extensión es aproximadamente constante ( $0 < z^* < 0.6$  en la Fig. 4.8).

Los valores experimentales del esfuerzo se presentan en la figura 4.9 y las predicciones en la 4.10. Como se observa en los resultados experimentales, se manifiesta un incremento repentino en los esfuerzos en la parte inferior del filamento debido a la succión.

Para investigar la influencia del parámetro de fuerza inversa  $\zeta$  sobre el perfil del filamento, se obtuvieron algunas curvas en las que se modificó la fuerza (Fig. 4.11). La variación del radio del filamento es más pronunciada para mayores fuerzas de succión. Los resultados experimentales coinciden con las predicciones para  $\zeta = 0.2$ , siempre y cuando  $z^* > 0.4$ , donde los efectos de precorte no son de importancia.

La figura 4.12 resalta el efecto del número de Weissenberg  $We$ . El aumento de éste produce que la variación del radio sea menos pronunciada, lo que da información de las características elásticas de la solución. Recuérdese que este número adimensional es directamente proporcional al tiempo de relajamiento del fluido (Ec. IV.6). Los resultados experimentales pueden ser reproducidos con un valor del  $We$  cercano a 0.001.

Las predicciones teóricas de la viscosidad extensional como una función de la rapidez de extensión se muestran en la figura 4.13 para valores de seis soluciones diferentes de Alcomer. Las simulaciones de la viscosidad tienen el mismo valor asintótico para valores grandes de la rapidez de extensión. Se incluye además la curva de la viscosidad extensional "pura", la calculada directa y solamente del modelo molecular (Ecs. II.51-II.54), y representada por la línea continua. Su valor se ajusta a la obtenida en el proceso de extrusión de fibras para elevada

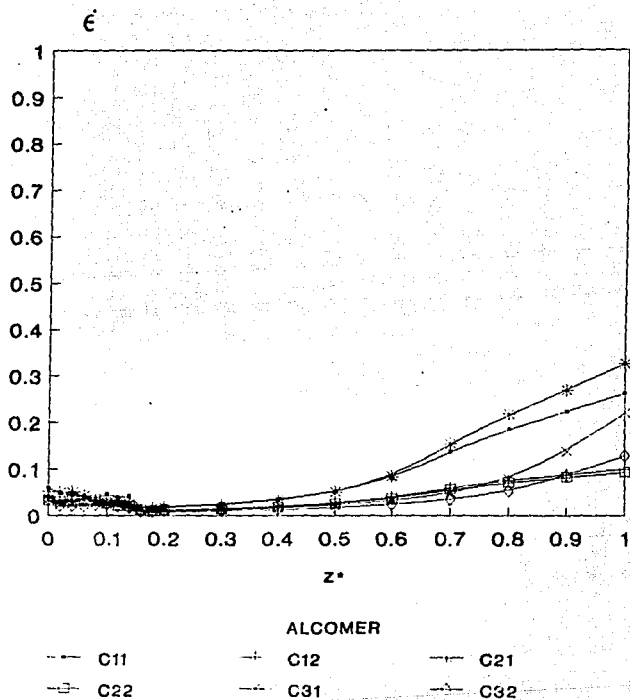


Fig. 4.7. Variación de la rapidez de extensión con la distancia axial. Resultados experimentales adimensionales.

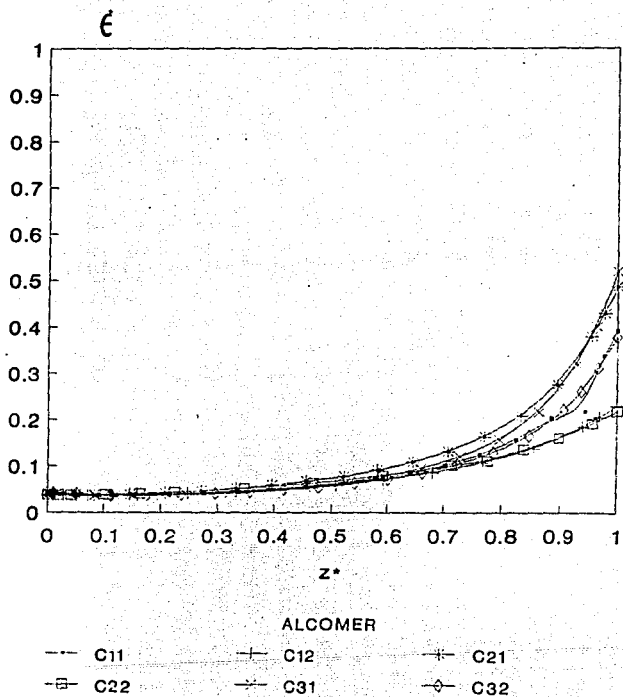
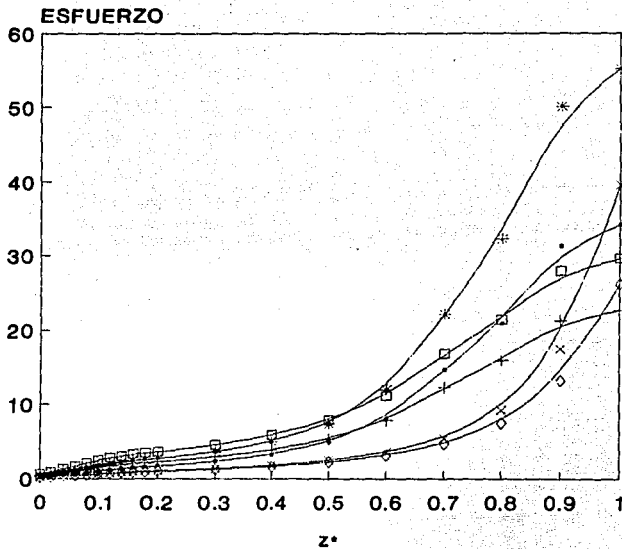


Fig. 4.8. Variación de la rapidez de extensión con la distancia axial. Resultados teóricos adimensionales.





ALCOMER

—●— C11

—+— C12

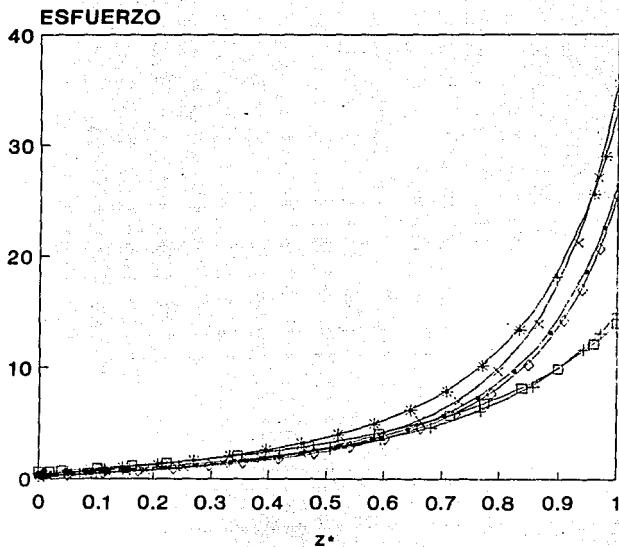
—\*— C21

—□— C22

—x— C31

—○— C32

Fig. 4.9. Variación del esfuerzo extensional con la distancia axial. Resultados experimentales adimensionales.



ALCOMER

- C11
- +— C12
- \*— C21
- C22
- x— C31
- ◊— C32

Fig. 4.10. Variación del esfuerzo extensional con la distancia axial. Resultados teóricos adimensionales.

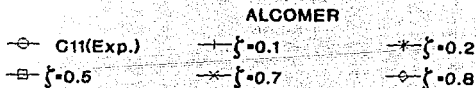
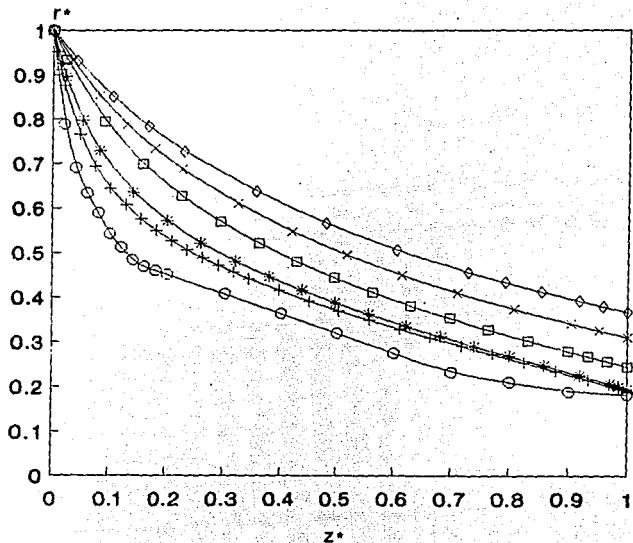
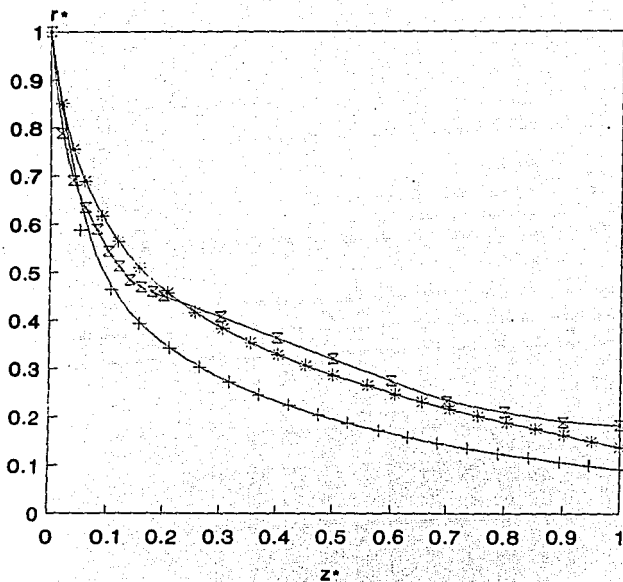


Fig. 4.11. Variación del radio del filamento con la coordenada axial. Efecto del parámetro de fuerza inversa. Resultados experimentales adimensionales, muestra  $C_{11}$ .



ALCOMER

—□— C11(Exp)    —+— We=0.0001    —\*— We=0.001

Fig. 4.12. Variación del radio del filamento con la coordenada axial. Efecto del número de Weissenberg. Resultados experimentales adimensionales, muestra C<sub>11</sub>.

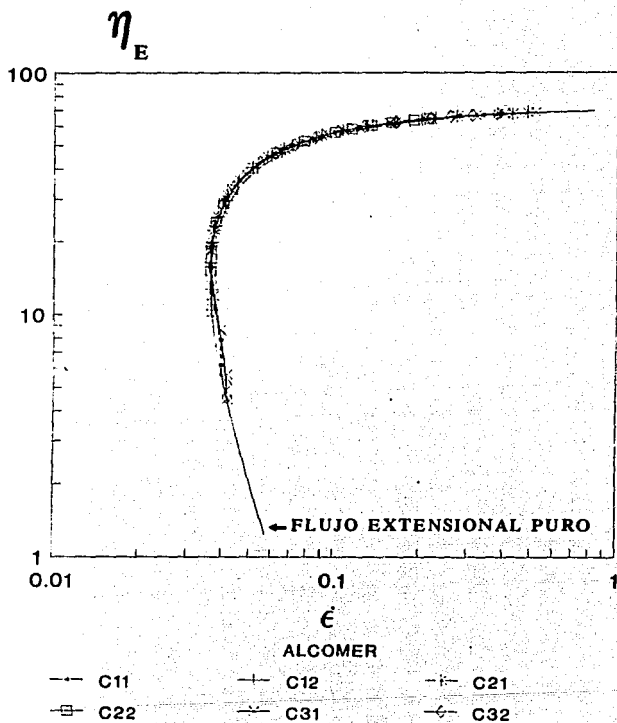


Fig. 4.13. Variación de la viscosidad extensional con la rapidez de extensión. Flujo extensional puro (modelo molecular) en línea continua y simulaciones de las seis corridas experimentales adimensionales de Alcomer.

rapidez de extensión. Es posible que el punto crítico de extensión súbita se alcance a menor  $\dot{\epsilon}$  que el obtenido por medio de la simulación de los datos experimentales, en concordancia con los resultados de Mackay y Petrie [53]. Infortunadamente no se cuenta con los datos experimentales que permitan verificar lo anterior.

#### IV. 1.2 RÉGIMEN TRANSITORIO.

El análisis realizado en la sección anterior sugiere la posibilidad de calcular la viscosidad extensional, como propiedad material real, en la región central lineal que separa la zona superior, influida por el flujo cortante proveniente del capilar, de la inferior, donde se aprecia el efecto de la aceleración producida por la succión (Figs. 4.7 y 4.8). Asimismo, es evidente que los esfuerzos que se desarrollan en el filamento cambian con el tiempo de acuerdo a las características de cada solución y, por consiguiente, se trata de un proceso en régimen no permanente.

En los párrafos siguientes se presenta el procedimiento desarrollado para demostrar el comportamiento transitorio del sistema.

Una manera de analizar datos obtenidos en experimentos de extrusión de fibras dependientes del tiempo consiste en la aplicación del método propuesto por Sridhar y Gupta [51]. Se trata de un procedimiento de superposición capaz de tomar en cuenta los efectos del precorte presentes a la salida del capilar. Para rapidez de extensión y fuerza de succión constantes a lo largo del filamento, la ecuación del balance de cantidad de movimiento (IV.1) se reduce a lo siguiente:

$$\frac{\tau_{zz} - \tau_{xx}}{v_z} = \frac{N_1}{v_1} = C \quad (IV.8)$$

el subíndice 1 indica la dirección del movimiento y C es una constante. Entonces

$$\frac{dN_1}{N_1} = \frac{dv_1}{v_1} = \frac{dv_z}{dz} dt = \dot{\epsilon} dt \quad (IV.9)$$

$$\frac{dN_1/\dot{\epsilon}}{N_1/\dot{\epsilon}} = \frac{d\eta_c^*}{\eta_c^*} = \dot{\epsilon} dt \quad (IV.10)$$

$$\frac{d \ln \eta_E^+}{dt} = \dot{\epsilon} \quad (IV.11)$$

en esta última ecuación, el índice "+" sirve para enfatizar que tanto la diferencia de esfuerzos normales como la viscosidad extensional se evalúan durante el periodo transitorio.

Es conveniente hacer notar que la ecuación IV.11 es una consecuencia directa del balance diferencial de cantidad de movimiento y es independiente de cualquier consideración de la naturaleza reológica del fluido. Es decir, es válida tanto para soluciones como para polímeros fundidos.

Las representaciones gráficas de la ecuación IV.11 resultan en líneas rectas y son:  $d \ln \eta_E^+ / dt \sim \dot{\epsilon}$  (línea de pendiente unitaria) y  $\ln \eta_E^+ \sim \dot{\epsilon} t$  (líneas de pendiente igual a la rapidez de extensión). Al trabajar con datos de laboratorio en los que la rapidez de extensión varía localmente y existe el término inercial, los efectos de las condiciones experimentales se reflejan en el grado de desviación del comportamiento lineal. Mediante este procedimiento se han reunido en una sola curva datos de la derivada del logaritmo natural de  $\eta_E^+$  con respecto al tiempo para un gran número de sistemas poliméricos [51]. En suma, de la superposición no se obtiene la curva  $\eta_E^+(t)$  en su totalidad, sin embargo se consigue información de aquella parte de la curva que puede medirse, independientemente de la técnica de medida y de la naturaleza del fluido.

El producto de los números adimensionales  $We$  y  $\zeta$  permite relacionar las predicciones del modelo con los resultados experimentales. El valor del tiempo de relajación calculado teóricamente es

$$\lambda_H = We L / V_0 \quad (IV.12)$$

En la figura 4.14 se ha representado gráficamente la rapidez de extensión contra el tiempo que un elemento de fluido (Alcomer) tarda en recorrer de la salida del capilar al punto de succión inferior. El elemento experimenta una aceleración considerable en el extremo inferior de menor diámetro; esta región no se considerará en lo subsiguiente. Existe una región entre 0.001 y 0.003 segundos para la corrida  $C_{31}$ , y otra entre 0.0008 y 0.002 para las corridas  $C_{11}$  y  $C_{21}$ , donde el gradiente de velocidades es aproximadamente constante. Por consiguiente, la comparación entre las

# ALCOMER 120

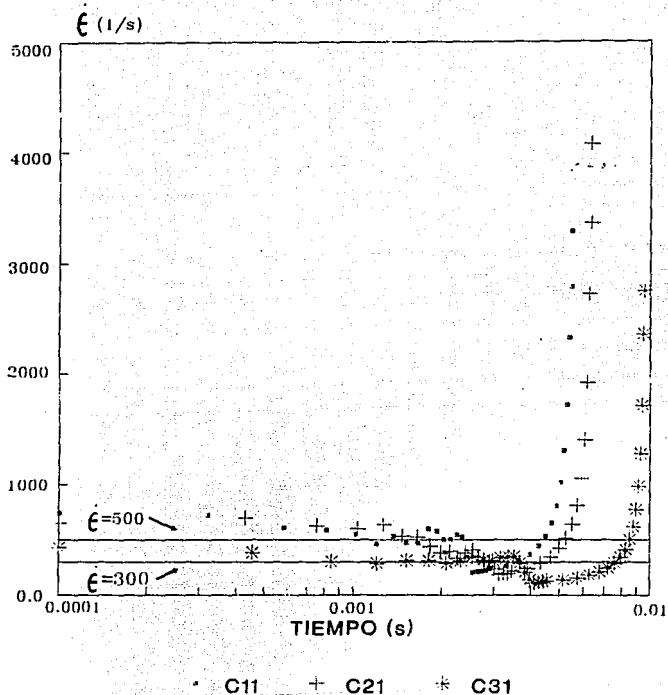


Fig. 4.14. Datos experimentales de la rapidez de extensión contra el tiempo. Solución de poliácridamida.



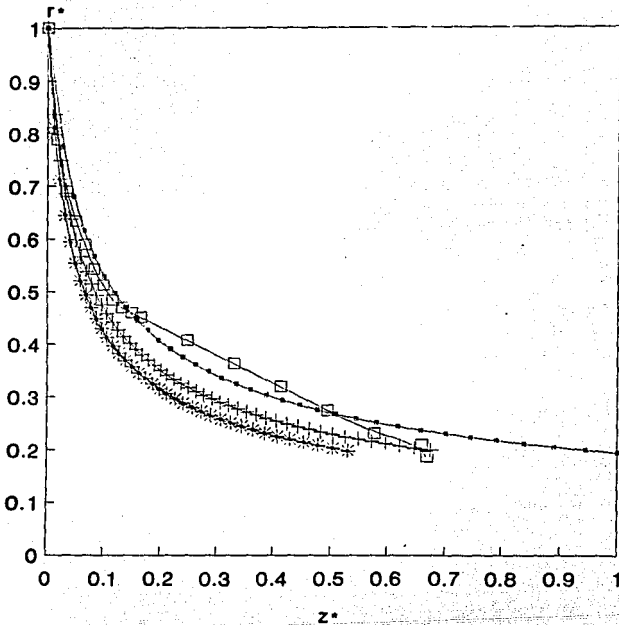
predicciones del modelo y los resultados experimentales sólo es factible en esta pequeña región, en la que la rapidez de extensión es aproximadamente constante y debe ser extraído el valor de la "rapidez de extensión representativa" para la interpretación correcta de los resultados (resultados similares se obtienen para la solución de PEO; no se incluyen las figuras correspondientes).

En lo subsecuente se denominará "rapidez de extensión representativa", a la  $\dot{\epsilon}$  característica o típica de aquella zona del filamento en la cual puede considerarse que el flujo transitorio se verifica a  $\dot{\epsilon}$  constante. Esta  $\dot{\epsilon}$  "representativa" es la rapidez de extensión que servirá para calcular la viscosidad extensional en función del tiempo  $\eta_E^*(t)$ .

Para estimar el valor de la  $\dot{\epsilon}$  representativa se compara la variación experimental del radio del filamento con las predicciones del modelo para valores diferentes de la rapidez de extensión [54]. La figura 4.15 muestra que efectivamente se trata de un flujo no homogéneo, puesto que la  $\dot{\epsilon}$  varía con la posición. Sin embargo, la concordancia con los valores teóricos de  $r^*$  con  $\dot{\epsilon}=500$ , en  $z^* < 0.2$ , es cualitativamente buena. La verificación de este hecho se efectúa al representar  $r^*$  contra el tiempo (Fig. 4.16). Únicamente en los extremos del filamento difieren los resultados teóricos de los experimentales. La influencia del flujo cortante en la región superior y la de la fuerza de succión en la inferior es clara en estas diferencias. En la figura 4.17 se representa la viscosidad extensional en función del tiempo; obsérvese que ambas curvas, la teórica y la experimental, coinciden en un pequeño intervalo en el que sus pendientes son iguales. También es notable el contraste entre el modelo, que no alcanza el régimen permanente y los datos experimentales que forman una meseta. En la figura 4.16, el efecto terminal debido a la succión aparece para  $t > 0.0015$  s. de manera tal que el valor constante de  $\eta_E^*(t)$ , de la figura 4.17, no puede ser considerado real pues se localiza en la última zona del filamento. Los datos representados en estas tres figuras corresponden a una sola corrida experimental ( $C_{11}$ ). Resultados análogos se obtienen de los demás conjuntos de datos.

Al multiplicar los datos de la viscosidad extensional adimensional, predicha por el modelo, por el producto  $\lambda_H \tau_0$  proveniente de la combinación del  $We$  y  $\zeta$ , se logra la correlación de los resultados generados teóricamente en el intervalo experimental de deformaciones ( $\epsilon = \dot{\epsilon}t$ ) y se alcanzan los niveles reales de la viscosidad extensional (Figs. 4.18 y 4.19).

# ALCOMER 120



—•—  $\lambda=500$     +  $\lambda=700$     \*  $\lambda=900$     □ C11(Exp)

Fig. 4.15. Variación de  $r^*$  con  $z^*$ . Comparación de resultados experimentales adimensionales (Alcomer C<sub>11</sub>) con predicciones del modelo para tres diferentes  $\lambda$  representativas.

# ALCOMER 120

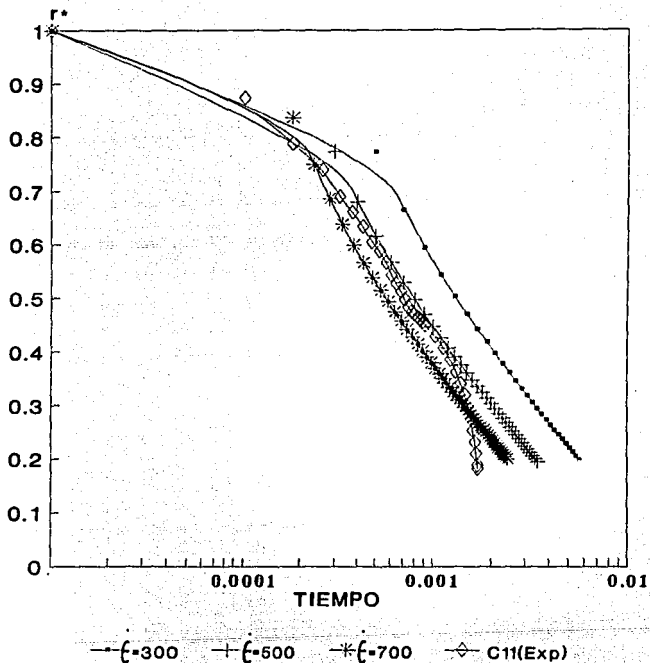


Fig. 4.16. Variación de  $r^*$  con tiempo. Comparación de resultados experimentales (Alcomer  $C_{11}$ ) con predicciones del modelo para tres diferentes  $t$  representativas.

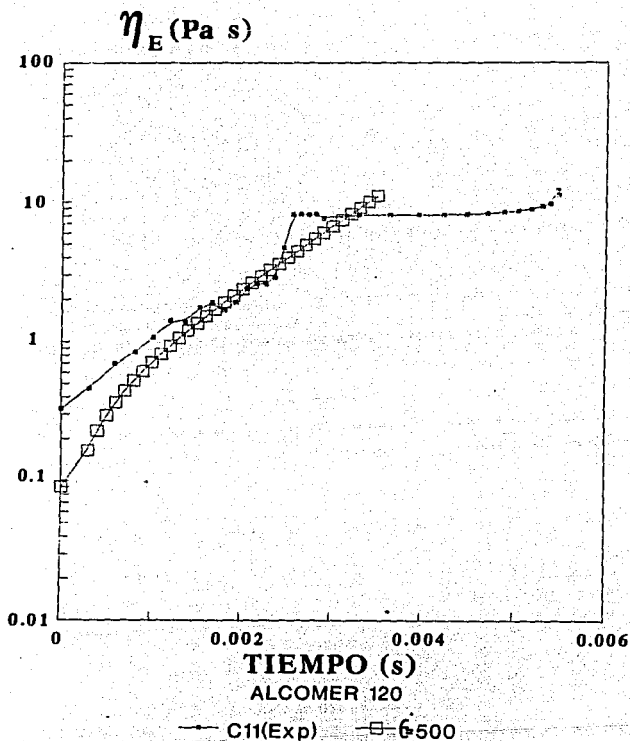


Fig. 4.17. Viscosidad extensional en función del tiempo. Valores teóricos ( $\dot{\epsilon}_{rep}=500$ ) y experimentales (Alcomer C<sub>11</sub>).

## ALCOMER DATOS C11

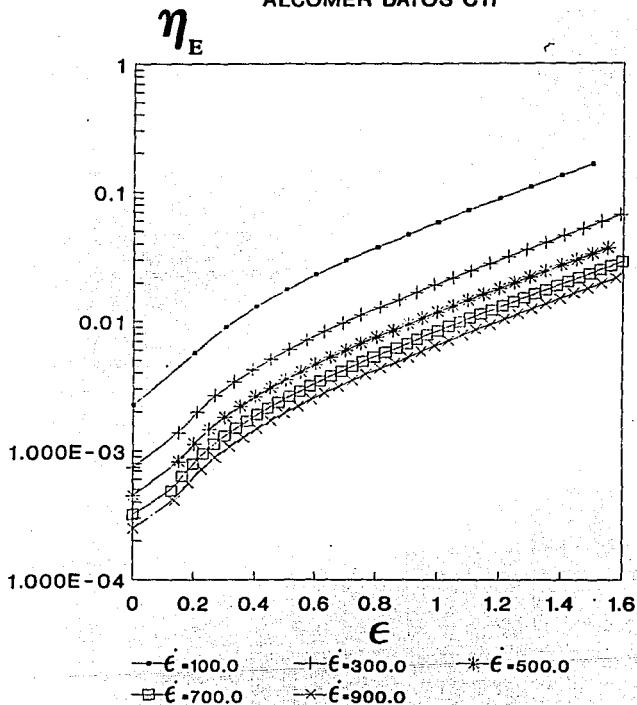


Fig. 4.18. Variación de la viscosidad con la deformación. Resultados teóricos adimensionales para valores diferentes de  $\dot{\epsilon}$  representativas.

ALCOMER DATOS C11

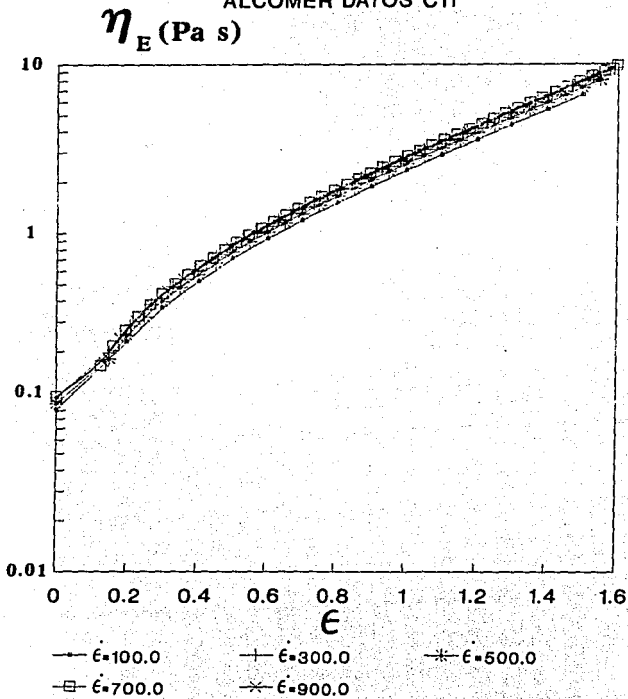


Fig. 4.19. Resultados teóricos de viscosidad contra deformación. Diferentes valores de  $\epsilon$  representativas.

La figura 4.20 muestra las predicciones de los tres modelos moleculares mencionados con anterioridad. En ella aparece la variación transitoria de la viscosidad adimensional en términos de la deformación para tres valores de la rapidez de deformación. En estos cálculos, los valores de  $\tau_0$  proceden de la tabla IV.1A y son los correspondientes a la solución de poliacrilamida con  $N=20000$ . Nótese que el modelo de la mancuerna lineal proporciona los valores más grandes de viscosidad en el intervalo de deformaciones considerado. Una característica interesante de estas simulaciones es la coincidencia entre las predicciones de los modelos de coeficientes de fricción constante y variable. Estos resultados indican que en este nivel de deformaciones la contribución de la fuerza de fricción es similar en ambos modelos. En consecuencia, la magnitud del tiempo de relajación del modelo, cuyo factor de fricción es dependiente de la conformación molecular, no difiere considerablemente del otro con coeficiente constante, durante la escala de tiempo asociada con el movimiento del polímero a lo largo de la región de flujo. Además, la concordancia adicional con las predicciones del modelo lineal muestra que la fuerza entrópica del conector de Warner es muy similar a la del lineal en este intervalo de deformaciones y para este polímero.

Se obtienen diferentes resultados para la solución de PEO, como queda demostrado en la figura 4.21. Allí se presenta la viscosidad calculada utilizando las tres versiones del modelo molecular como función del tiempo. Los valores del esfuerzo inicial se encuentran en la tabla IV.1B y el valor de  $N$  corresponde en este caso a 430. Como se observa (Fig. 4.21), las predicciones de los tres modelos proporcionan valores diferentes de viscosidad. Por ejemplo, para  $\dot{\epsilon}=300 \text{ s}^{-1}$  la viscosidad calculada del modelo lineal es mayor, mientras que para  $\dot{\epsilon}=400 \text{ s}^{-1}$  la versión con coeficiente de fricción variable determina los valores más elevados de esta propiedad en el lapso que sigue a la extensión uniaxial transitoria. Las diferencias entre los modelos no lineales aumentan con el incremento de la rapidez de extensión y se hacen más evidentes con el transcurso del tiempo. Esto representa diferencias notables con respecto a la gráfica de la solución de poliacrilamida, mostrada anteriormente. En polímeros más flexibles, tales como el PEO, las desviaciones son más notorias por la influencia del factor de fricción dependiente de la conformación que se manifiesta al inicio del flujo, incluso para tiempos muy cortos. Esto viene a confirmar que en macromoléculas flexibles el efecto que tiene el factor de fricción variable

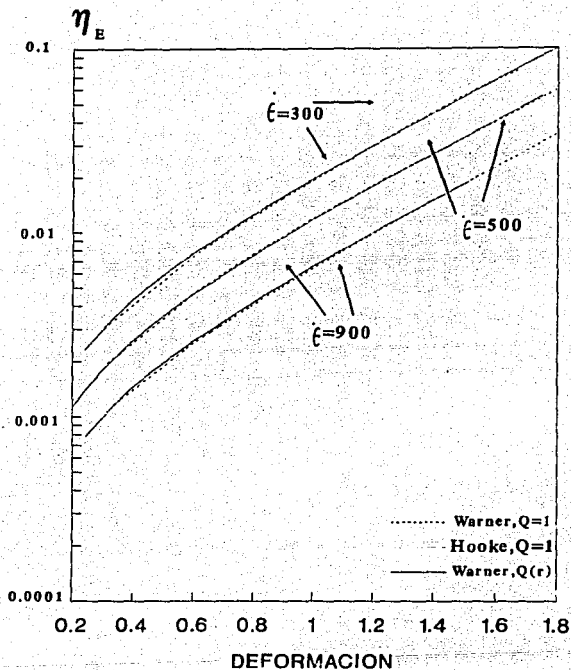


Fig. 4.20. Predicciones de los tres modelos de la variación de la viscosidad adimensional en función de la deformación al inicio de un flujo extensional. Diferentes valores de  $\dot{\epsilon}$  representativas. Solución de poliácridamida.  $N=20000$ .



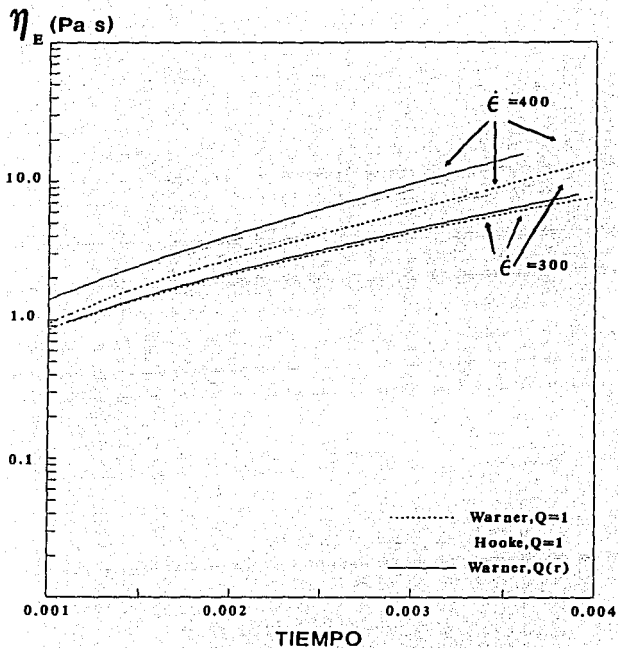


Fig. 4.21. Predicciones de los tres modelos de la variación de la viscosidad en función del tiempo al inicio de un flujo extensional uniaxial. Dos valores de  $\dot{\epsilon}$  representativas. Solución de PEO.  $N=430$ .

dependiente de la conformación es más importante que en polímeros más rígidos.

En las tres gráficas siguientes (Figs. 4.22, 4.23 y 4.24) se hace la comparación entre los tres modelos presentados en las dos gráficas anteriores y el que incluye los efectos de la interacción hidrodinámica. En las Figs. 4.22 y 4.23 se presentan curvas de viscosidad extensional contra deformación con  $N=20000$  y viscosidad extensional en función del tiempo con un valor de  $N$  igual a 430, respectivamente. En cada una de ellas se observa que para mancuernas con el mismo número de subunidades estadísticas, el modelo con interacción hidrodinámica predice el aumento de la viscosidad. Con el empleo del máximo valor del radio ( $R=0.1R_{eq}$ ) utilizado en la totalidad de los cálculos con interacción hidrodinámica, es posible apreciar la influencia del tamaño de las esferas de las mancuernas. El efecto del aumento o disminución del número de subunidades estadísticas es el desplazamiento vertical de las curvas. Al cambiar la  $N$  de 20000 a 1000, en las curvas con interacción hidrodinámica, se logra agrupar todas las curvas manteniendo su orden y paralelismo en el mismo intervalo de deformaciones (Fig. 4.24). Aunque se contrastan resultados de diferentes pesos moleculares, esta comparación indica la importancia del papel que desempeña el tamaño molecular en la interacción disolvente-macromolécula durante el flujo.

Cuando el número de subunidades estadísticas es el mismo, las curvas están claramente diferenciadas (Figs. 4.22 y 4.23). Las curvas que incluyen interacción hidrodinámica se encuentran por encima de las que carecen de ella. La viscosidad extensional, estrechamente ligada con la extensión molecular, es proporcional a la diferencia de esfuerzos normales, lo que indica que la interacción hidrodinámica favorece la generación de esfuerzos. El reducir el valor de  $N$  de 20000 a 1000, o de modo equivalente, disminuir el peso molecular manteniendo presente el efecto de la interacción hidrodinámica, es equiparable a un aumento en la concentración de la solución según las ideas de Ng. y Leal [38,39]. Sin embargo, esta interpretación no debe entenderse en relación con el tipo de interacción polímero-polímero de sistemas semidiluidos dada por aquellos autores, sino con la influencia mutua que ejercen polímero y disolvente al aumentar la interacción fluido-macromolécula en soluciones diluidas.

Las figuras 4.25 y 4.26 presentan las predicciones de la viscosidad transitoria o función de crecimiento de esfuerzos extensionales  $\gamma_E^+$ , como

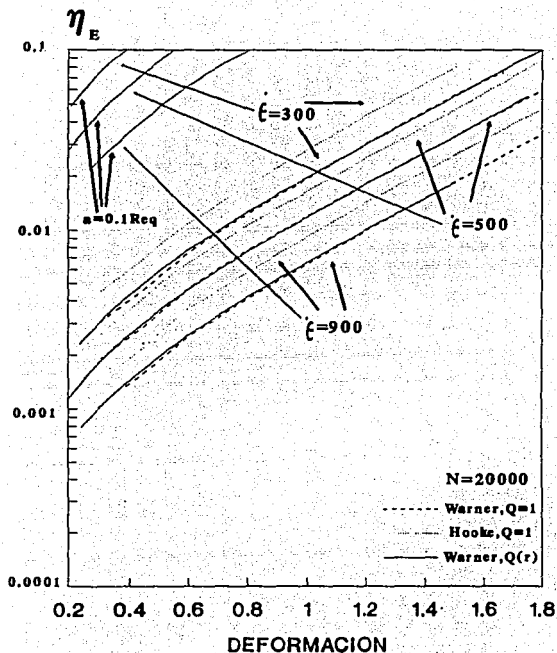


Fig. 4.22. Predicciones de los cuatro modelos de la variación de la viscosidad adimensional en función de la deformación al inicio de un flujo extensional. Diferentes valores de  $\xi$  representativas. Solución de poliacrilamida.  $N=20000$ . Las curvas superiores corresponden al modelo con interacción hidrodinámica.

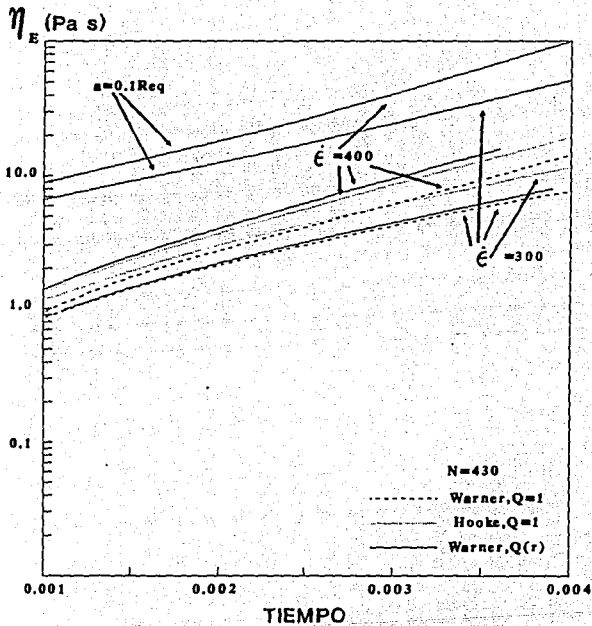


Fig. 4.23. Predicciones de los cuatro modelos de la variación de la viscosidad en función del tiempo al inicio de un flujo extensional uniaxial. Dos valores de  $\dot{\gamma}$  representativas. Solución de PEO.  $N=430$ . Las curvas superiores corresponden al modelo con interacción hidrodinámica.

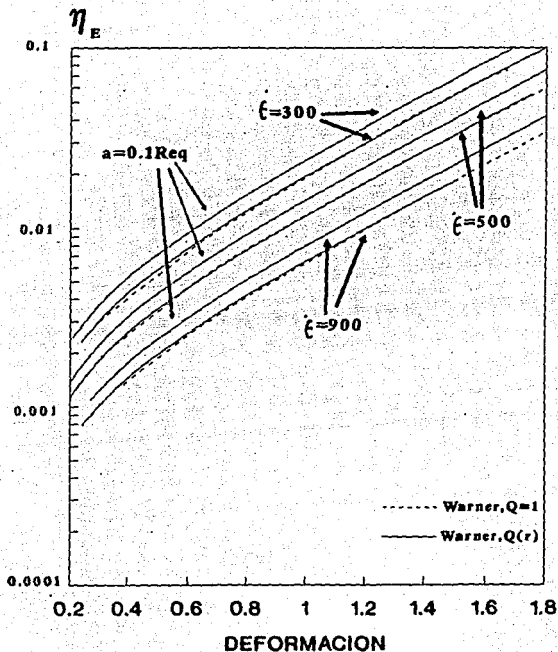


Fig. 4.24. Predicciones de los cuatro modelos de la variación de la viscosidad adimensional en función de la deformación al inicio de un flujo extensional. Diferentes valores de  $\xi$  representativas. Solución de poliacrilamida.  $N=20000$  para modelos sin interacción hidrodinámica y  $N=1000$  para el modelo con interacción hidrodinámica.

ALCOMER 120

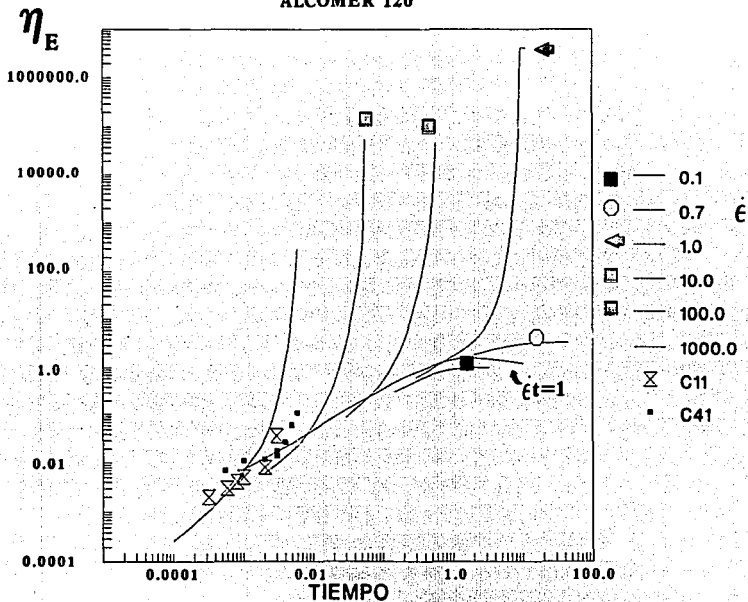


Fig. 4.25 Predicciones del modelo con coeficiente de fricción dependiente de la conformación para la viscosidad extensional en función del tiempo. Los resultados experimentales adimensionales mostrados corresponden a la poliacrilamida. La envolvente señala los puntos en los cuales  $\dot{\epsilon} = 1$ .  $t$  y  $t$  variables adimensionales ( $\lambda_H$  es la escala de tiempo característico).

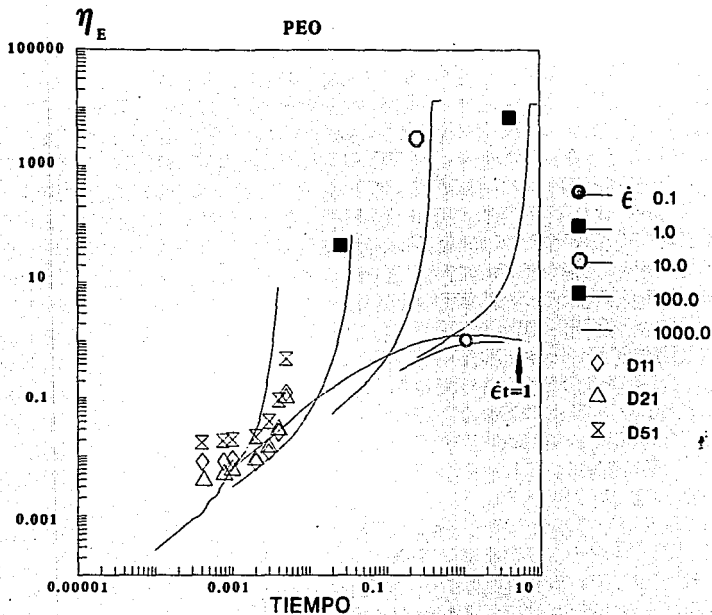


Fig. 4.26 Predicciones del modelo con coeficiente de fricción dependiente de la conformación para la viscosidad extensional en función del tiempo. Los resultados experimentales adimensionales mostrados corresponden al políéxido de etileno. La envolvente señala los puntos en los cuales  $\dot{\epsilon}t=1$  y  $t$  variables adimensionales ( $\lambda_H$  es la escala de tiempo característico).

también se le conoce, en función del tiempo. Las predicciones corresponden al modelo de mancuernas anisotrópicas no lineales. El comportamiento de la función  $\eta_c^*$  se estudia para varios valores de la rapidez de extensión. Tanto el tiempo  $t$  como  $\dot{\epsilon}$  son variables adimensionales con escala de tiempo característico igual al tiempo de relajación principal del polímero  $\lambda_H$ . Las predicciones pueden ser discutidas en términos de una rapidez de extensión crítica  $\dot{\epsilon}_c = 1/\lambda_H$ , que divide la respuesta extensional en dos regímenes, uno estable ( $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_c$ ) y otro inestable ( $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_c$ ). El régimen inestable desemboca en un crecimiento exponencial de la viscosidad, ilimitado e imposibilitado de alcanzar el régimen permanente. Por el contrario, únicamente se obtienen estados estacionarios dentro de la región del régimen estable donde los valores estacionarios de la viscosidad se van incrementando hasta que  $\dot{\epsilon}$  llega al valor crítico. Es interesante observar que el inicio de la inestabilidad está determinado por el valor de la deformación macroscópica  $\dot{\epsilon}t$ . Una envolvente trazada en estas figuras describe el límite de estabilidad ( $\dot{\epsilon}t=1$ ), de tal manera que el régimen no permanente de la viscosidad se observa con claridad para todos los valores para los cuales  $\dot{\epsilon}t > 1$ . La envolvente tiende asintóticamente al valor de uno, que corresponde al límite de tiempos largos para  $\dot{\epsilon} < 1$ . Ambas figuras (4.25 y 4.26) contienen también los resultados de algunas corridas experimentales ( $C_{11}$  y  $C_{11}$  para Alcomer y  $D_{11}$ ,  $D_{21}$  y  $D_{51}$  para PEO).

Estas predicciones concuerdan con los resultados experimentales obtenidos en un dispositivo basado en el alargamiento de un filamento y desarrollado recientemente por Tirtaatmadja y Sridhar [55]. En este aparato la rapidez de extensión es constante y pueden alcanzarse regímenes estacionarios de la viscosidad. Fundamentalmente los resultados presentan el límite de estabilidad del comportamiento extensional y los valores estacionarios de la relación de Trouton para  $\dot{\epsilon}$  menores a la rapidez de extensión crítica. Además se observa un crecimiento exponencial de la misma relación para valores mayores de  $\dot{\epsilon}t=1$ . Estos resultados se encuentran localizados en una región asociada a escalas de tiempo mayores que las correspondientes a la extrusión de fibras. Adicionalmente, la rapidez de extensión crítica adimensional está comprendida en el intervalo de 1 a 10, de acuerdo con las predicciones de la figura 4.25.

Según los resultados mostrados en las figuras 4.25 y 4.26, a diferentes valores de viscosidad les corresponde la misma deformación y es evidente que en situaciones en las que  $\dot{\epsilon}\lambda_H > 1$ , es imposible obtener valores



únicos de la viscosidad para una deformación dada. Una interpretación equivalente [56] ha sido expuesta en el análisis de la variación de la relación de estirado con el inverso de la fuerza de hilado, utilizando como fuerza intramolecular en la resolución del modelo, la inversa de Langevin y de Warner (en su versión promediada según Peterlin) [34,57]. En la principal conclusión de ese trabajo se considera la existencia de múltiples soluciones en régimen permanente para la fuerza de hilado a una relación fija de estiramiento (la relación de estiramiento se define como el cociente de la velocidad del fluido en  $z=L$  entre la velocidad inicial en  $z=0$ ,  $D_{R,L} = V/V_0$ ). Este resultado significa que varios valores de viscosidad pueden coexistir a una deformación determinada.

Con el fin de investigar la deformación que el flujo le provoca a la mancuerna, es decir: la variación de la distancia extremo-extremo o del vector de configuración, la figura 4.27 presenta a esta variable, normalizada con respecto a su máxima longitud, en función del tiempo. Estas curvas indican que mientras mayor sea la rapidez de deformación y menor el tiempo transcurrido, la extensión de la mancuerna es más grande. Si la variable independiente es la deformación  $\dot{\epsilon}t$ , se genera una curva para  $\dot{\epsilon} > 10 \text{ s}^{-1}$  y otra rama para  $\dot{\epsilon} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ . En el intermedio no se observa ninguna correlación, como se aprecia en la figura 4.28. Es importante destacar que la primera rama, a  $\dot{\epsilon}$  elevadas, no llega al régimen permanente aunque la mancuerna esté completamente extendida. En contraste, la segunda rama se localiza en la región de deformaciones pequeñas, donde es propio el comportamiento viscoelástico lineal. En el intervalo de  $\dot{\epsilon}$  donde se realizaron los experimentos y para deformaciones mayores que la unidad (Fig. 4.28 curvas de  $\dot{\epsilon} \geq 10$ ), el crecimiento del vector de configuración indica que la relación entre éste y la deformación es exponencial, con pendiente uno. En decir, es posible relacionar el grado de deformación molecular con la deformación macroscópica  $\dot{\epsilon}t$  del medio continuo.

El crecimiento exponencial con la deformación es una característica inherente a los flujos extensionales. Los elementos materiales se separan exponencialmente unos de otros en la dirección del flujo. El hecho de que  $R/R_0 = \exp(\dot{\epsilon}t)$ , significa que la mancuerna se deforma de manera afín con el medio continuo. En la figura 4.28 se nota que la región de  $\dot{\epsilon}t \leq 1$  corresponde a moléculas con deformaciones muy pequeñas, inferiores a la configuración que poseería una mancuerna a la salida del capilar por un factor de más de un medio. El inicio del crecimiento exponencial a una rapidez de extensión

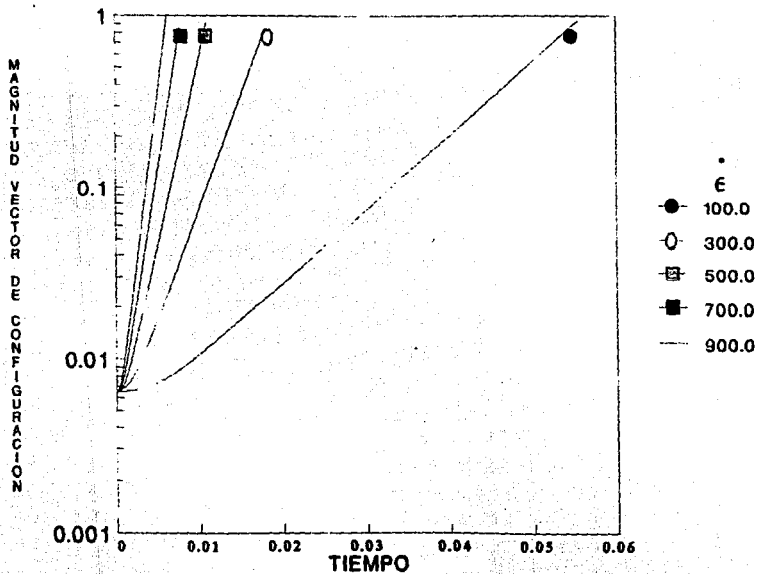


Fig. 4.27 Variación temporal de la distancia extremo-extremo normalizada para algunos valores de la rapidez de extensión. Predicciones del modelo con coeficiente de fricción variable.

MAGNITUD VECTOR DE CONFIGURACION

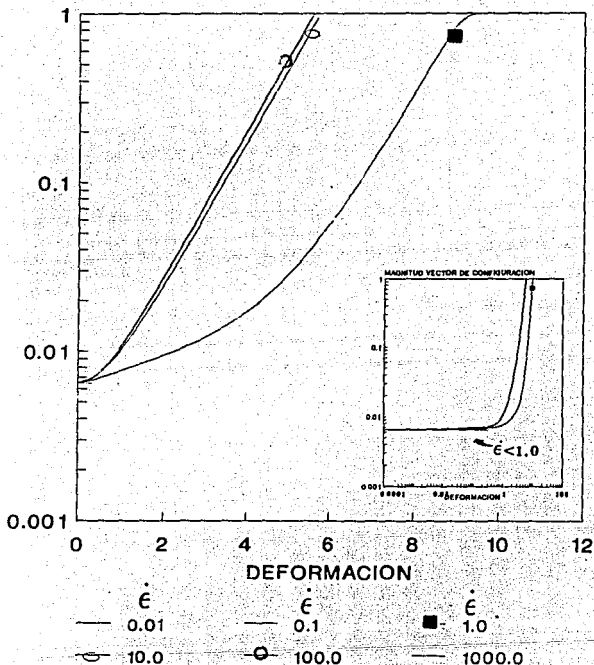


Fig. 4.28. Variación de la distancia extremo-extremo normalizada en función de la deformación para algunos valores de la rapidez de extensión. La inserción muestra la zona de  $\dot{\epsilon}$  muy bajas para el modelo con coeficiente de fricción dependiente de la conformación.

crítica es una característica comúnmente observada en modelos moleculares y continuos de flujos extensionales.

A partir de la relación entre el vector de configuración y los tiempos de relajación (Ec. II.55), puede obtenerse el nexo entre la variación del tiempo de relajación y la deformación macroscópica  $\dot{\epsilon}$ . En la figura 4.29 se muestra esta relación, allí se ha representado  $\lambda_H/K$  contra la deformación. K es una constante proporcional a  $\pi \eta_0 a^2 N^2/kT$ , y los valores de  $\dot{\epsilon}$  cubren el intervalo experimental de gradientes de velocidades comprendido entre 100 y 900 s<sup>-1</sup>. La inserción en esta figura permite apreciar la variación del tiempo de relajación con la deformación. El valor de K puede ser determinado de los datos de las propiedades viscoelásticas lineales, siempre que se suponga que la distancia extremo-extremo no sea muy diferente a la de la configuración en equilibrio, como es de esperarse en un flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud.

$$\lambda_0 = K \langle R^2 \rangle_{eq}^{1/2} \left( 1 - \langle R^2 \rangle_{eq} \right) \quad (IV.13)$$

Es interesante mencionar que la región correspondiente a una deformación aproximada de uno, tiene asociados tiempos de relajación del doble del valor del tiempo de relajación de Maxwell (ver apéndice) y el crecimiento es exponencial para mayores deformaciones.

Para verificar la consistencia interna del modelo, esto es, su capacidad para predecir cualitativamente el desarrollo de la forma del filamento, se calcularon los esfuerzos a lo largo de éste utilizando las ecuaciones reológicas (II.51-II.53), los esfuerzos iniciales  $\tau_0$  y la rapidez de deformación representativa  $\dot{\epsilon}$ . Los perfiles de velocidad se obtuvieron entonces del balance de cantidad de movimiento (Ec. IV.3) acoplado con las ecuaciones anteriores. La variación del radio del filamento en la dirección de alargamiento se consigue directamente de la condición de flujo constante. La figura 4.30 muestra las predicciones de cuatro corridas experimentales de Alcomer ( $C_{11}$ ,  $C_{21}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{41}$ ), para la variación del radio con la deformación. La concordancia con los resultados experimentales en el intervalo de deformaciones  $\dot{\epsilon}t > 0.6-1.0$  es moderada, dependiendo del valor de la rapidez de deformación. A mayores deformaciones, correspondientes a tiempos superiores a 0.003 o 0.004 s, ocurre la disminución del diámetro hasta volverse muy delgado y se alcanza la región en la que la rapidez de extensión ya no puede considerarse

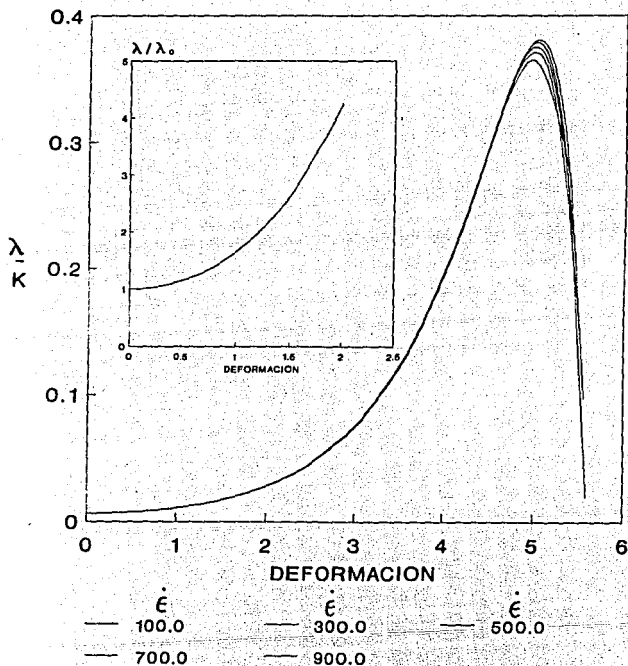


Fig. 4.29. Variación de  $\lambda/K = \langle r^2 \rangle^{1/2} (1 - \langle r^2 \rangle)$  con respecto a la deformación para valores grandes de la rapidez de extensión. La inserción muestra el tiempo de relajación normalizado en función de la deformación. Predicciones del modelo con coeficiente de fricción variable.

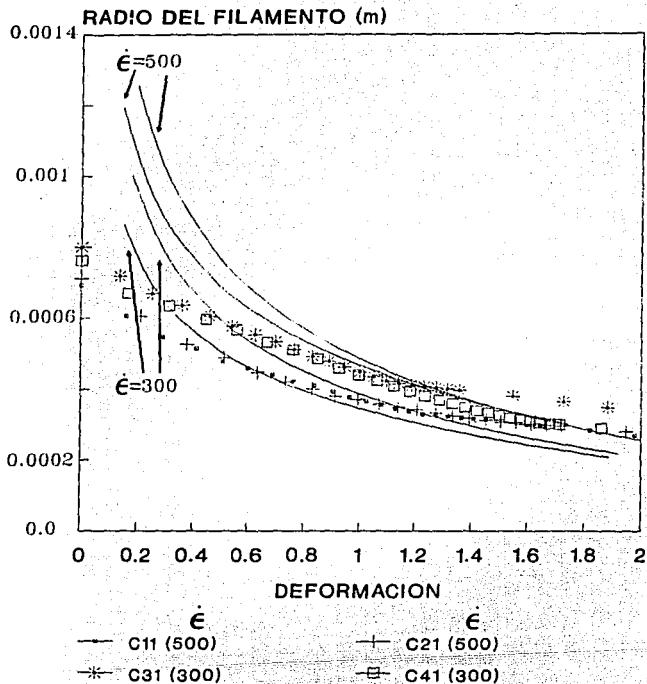


Fig. 4.30. Predicciones del modelo con coeficiente de fricción dependiente de la conformación y datos experimentales del radio del filamento contra la deformación. Se presentan además cuatro conjuntos de datos experimentales de la solución de Alcomer con sus respectivas  $\dot{\epsilon}$  representativas.

constante (ver Fig. 4.14). Además es notorio que para deformaciones  $\dot{\epsilon}t < 0.6-1.0$ , dependiendo igualmente de  $\dot{\epsilon}$ , la forma del filamento se ve muy afectada por las condiciones de flujo anteriores a la salida del capilar (precorte). Sin embargo, también es claro que existe una zona donde la extrusión de fibras se aproxima al flujo extensional uniaxial de  $\dot{\epsilon}$  constante. Otro aspecto interesante es la comparación entre los resultados teóricos y los experimentales a tiempos cortos, los primeros producen radios más grandes que los reales a una misma deformación. Esto significa que la influencia del precorte se manifiesta en la zona de transición al inicio del flujo extensional como un aumento de la velocidad y, en consecuencia, en la disminución del radio a la salida del capilar. Es decir, si los efectos del precorte son pequeños, la forma del filamento se aproximará a la calculada teóricamente para el flujo extensional uniaxial, mostrado con líneas continuas en la figura 4.30.

La viscosidad adimensional calculada de los datos experimentales (la viscosidad extensional medida y dividida entre el producto de  $\tau_0$  por  $\lambda_H$ ), se representa gráficamente contra la deformación en las figuras 4.31 y 4.32. Las  $\dot{\epsilon}$  representativas están comprendidas entre 100 y 900  $s^{-1}$  para las corridas experimentales allí presentadas. Se observa que los resultados teóricos se ajustan a las curvas experimentales conforme a sus respectivas  $\dot{\epsilon}$  representativas en ambas soluciones. A mayores deformaciones, la viscosidad extensional aumenta en un factor de más de diez, mostrando resultados reproducibles de las corridas experimentales para similares  $\dot{\epsilon}$ . Nótese que al utilizar la deformación como variable independiente todas las curvas de viscosidad tienen la misma forma, diferenciándose entre ellas únicamente por su magnitud. Para una deformación específica, la viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de extensión. Las predicciones teóricas de la viscosidad adimensional ( $\eta_e/3\eta_c kT\lambda_H$ ) en función de la deformación coinciden con este comportamiento (Fig. 4.18).

Los tiempos de relajación utilizados en estos cálculos varían entre 0.4 y 0.9 s en todas las corridas de la solución de poliácridamida; estos valores son alrededor de cuatro veces mayores al tiempo de relajación de Maxwell. En cambio para la solución de PEO este aumento es superior (de 0.06 a 0.8 s). Todo lo anterior revela el incremento en la magnitud del tiempo de relajación con la deformación, según la ecuación  $\lambda_H = \epsilon^{-1}$ , al ocurrir un desplazamiento sobre las curvas de rapidez de extensión constante (Figs. 4.31 y 4.32), confirmándose así, los resultados de la

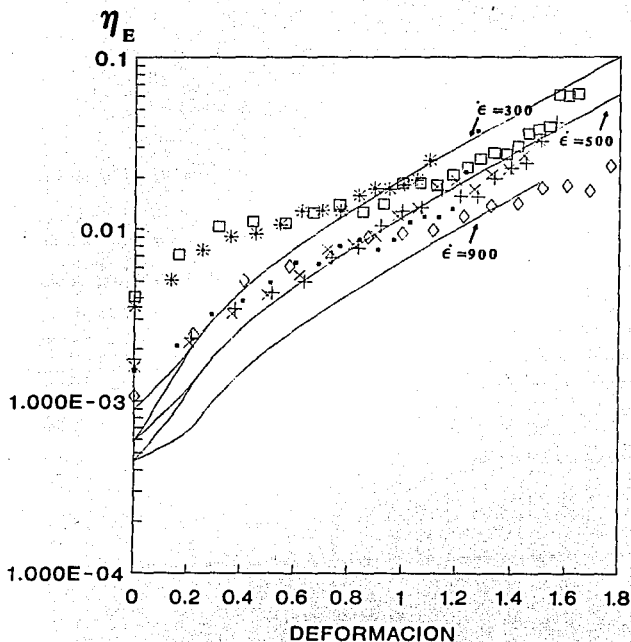


Fig. 4.31. Viscosidad adimensional contra la deformación. Datos experimentales y predicciones del modelo con factor de fricción variable. Solución de Alcomer. También se indican las  $\epsilon$  representativas correspondientes a cada corrida experimental y utilizadas en los cálculos teóricos.



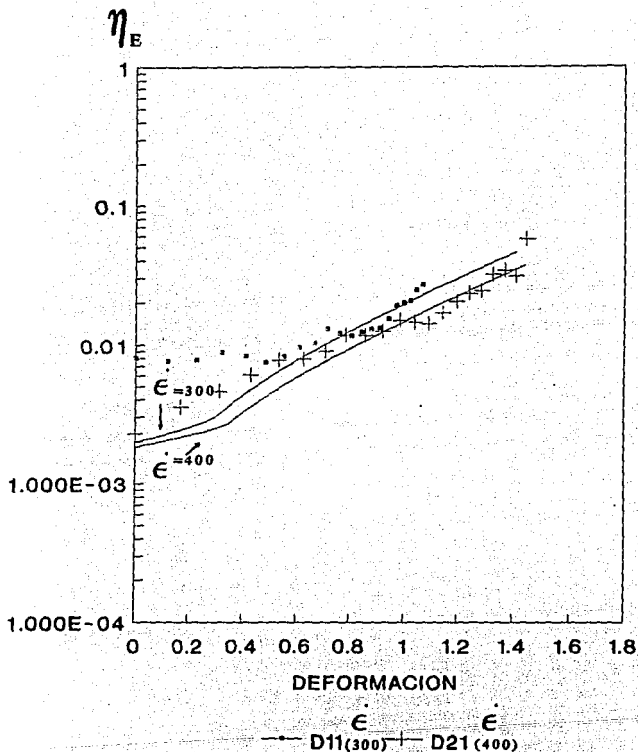


Fig. 4.32. Viscosidad adimensional contra la deformación. Datos experimentales y predicciones del modelo con factor de fricción variable. Solución de PEO. También se indican las  $\dot{\epsilon}$  representativas correspondientes a cada corrida experimental y utilizadas en los cálculos teóricos.

figura 4.29. Exceptuando a bajas deformaciones ( $\dot{\epsilon}t \ll 1$ ) la concordancia entre las simulaciones y los experimentos es moderada, puesto que el modelo no considera, como ya se ha establecido, las deformaciones previas a la salida del capilar.

En un experimento realizado con fuerza constante, la pendiente del logaritmo natural de la viscosidad extensional contra tiempo es igual al valor de la rapidez de extensión instantánea. Si ésta es constante, la gráfica debe ser la de una línea recta de pendiente  $\dot{\epsilon}$  (rapidez de extensión representativa) [51]. Las figuras 4.33 y 4.34 presentan el comportamiento de la viscosidad con el tiempo para algunas corridas experimentales. Se obtienen líneas rectas de pendiente igual a  $\dot{\epsilon}$ , salvo a tiempos cortos donde se confirma la variación de la rapidez de extensión en la zona inmediata a la salida del capilar (Fig. 4.14). Las diferencias en las predicciones para la misma  $\dot{\epsilon}$  representativa a tiempos cortos (Fig. 4.33), se deben a los valores del esfuerzo inicial ( $\tau_0$ ). A partir de estas predicciones se pueden estimar los efectos del precorte sobre la zona superior del filamento. Es evidente que este fenómeno incrementa la viscosidad extensional en esta primera región o a tiempos cortos. Las predicciones del modelo con coeficiente de fricción dependiente de la conformación son mejores entre más grandes sean las deformaciones y los tiempos más cortos, es decir, el efecto del precorte es más aparente a bajas  $\dot{\epsilon}$ . La variación posterior para  $\dot{\epsilon}t > 1$  es más afín con la de un líquido de Maxwell, lo que sugiere que una gráfica de  $\ln \eta_E$ , evaluada en una posición específica del filamento, contra el tiempo que tarda un elemento de fluido en alcanzar ese punto es una línea recta [51].

El efecto de las fuerzas de inercia se determina en la siguiente figura (Fig. 4.35). Si la inercia del fluido es despreciable, la gráfica de  $d/dt(\ln \eta_E)$  contra  $\dot{\epsilon}$  (Ec. IV.11) es una línea recta de pendiente unitaria. La figura 4.35 incluye, además de los experimentos de poliacrilamida y PEO, otros de líquidos más viscosos tomados de la referencia 51. Las  $\dot{\epsilon}$  correspondientes a esta investigación son del orden de 100 a 1000  $s^{-1}$ , propias de soluciones poliméricas móviles y muy superiores a las reportadas por Sridhar y Gupta.

Los resultados que describen el comportamiento de la  $\eta_E$  demuestran con claridad la naturaleza transitoria de los flujos generados en esta clase de procesos. Esto plantea el problema de la evaluación de las propiedades materiales dependientes del tiempo para la determinación final de la

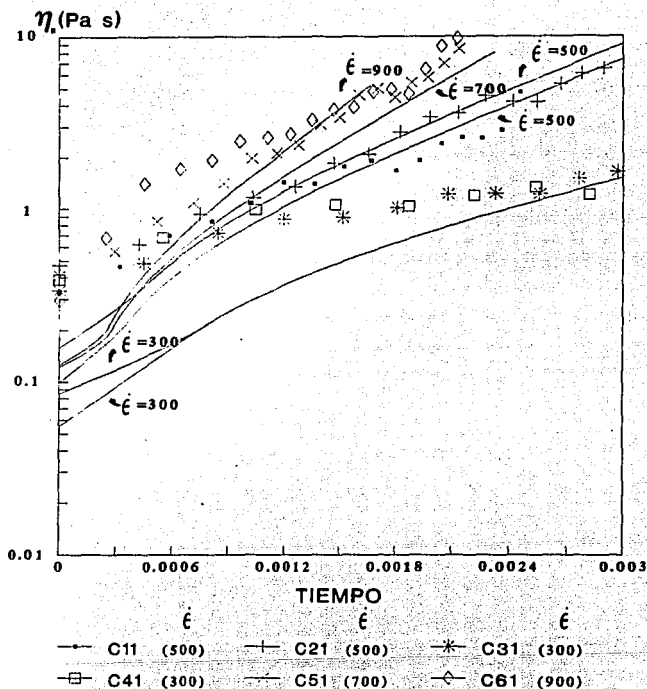


Fig. 4.33. Variación temporal de la viscosidad. Datos experimentales y predicciones del modelo con factor de fricción variable. Solución de Alcomer. También se indican las  $\epsilon$  representativas de cada corrida experimental. Las diferencias en las predicciones para la misma  $\epsilon$  a tiempos cortos se deben a los valores del esfuerzo inicial ( $\tau_0$ ).

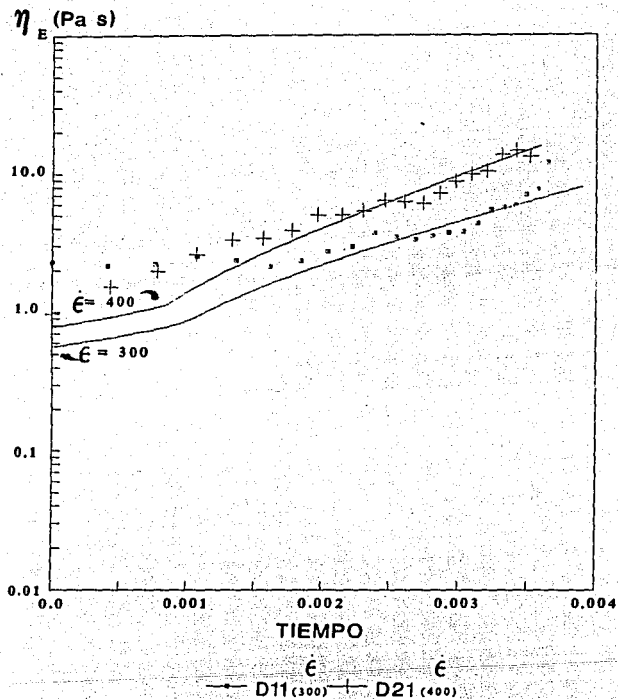


Fig. 4.34. Variación temporal de la viscosidad. Datos experimentales y predicciones del modelo con factor de fricción variable. Solución de PEO. También se indican las  $\dot{\epsilon}$  representativas de cada corrida experimental.

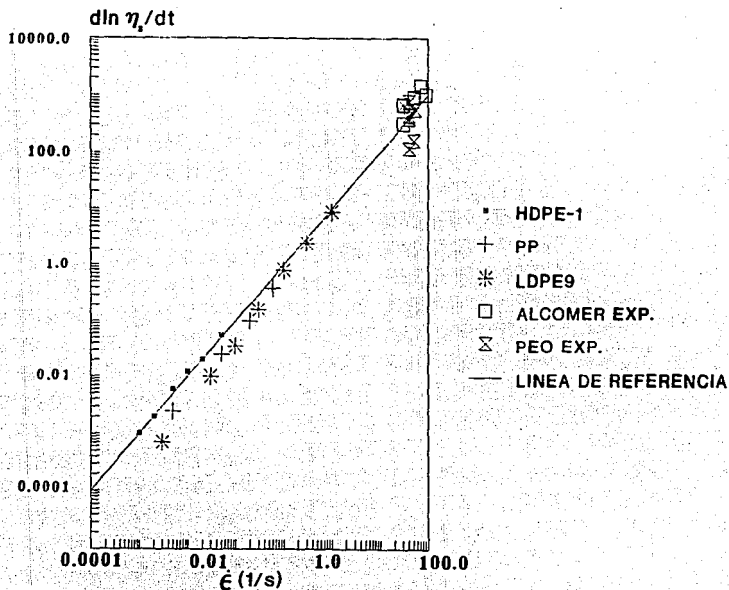


Fig. 4.35 Pendiente del logaritmo natural de la viscosidad en función del tiempo contra la rapidez de extensión. Se incluyen datos de la Ref. 43, además de las soluciones de Alcomer y PEO.

viscosidad extensional en régimen permanente. Sin embargo, la mayoría de las situaciones industriales se verifican en régimen no estacionario, por lo que el conocimiento de las mediciones dependientes del tiempo es realmente útil. Esta es una de las razones por las que es importante estudiar las variaciones de la viscosidad en función del tiempo o de la deformación.

Los resultados indican que las viscosidades, de una magnitud próxima a  $3\eta_0$ , pueden ser medidas dentro de una escala de deformaciones comprendida entre 100 y 1000  $s^{-1}$ , siempre y cuando el tiempo de tránsito de la molécula a lo largo del filamento varíe entre 0.01 y 0.001 s. Con esta escala de rapidez de extensión y para deformaciones mayores que uno, las predicciones indican que se obtienen relaciones de Trouton ilimitadas. Aquí se han obtenido viscosidades del orden de 10 Pa s de un líquido cuya viscosidad cortante a cero rapidez de deformación es menor de 0.1 Pa s.

Como se señala en la Ref. 51, el esfuerzo generado en la salida del capilar durante un experimento realizado a rapidez de extensión constante, es de aproximadamente el valor de esa rapidez de extensión multiplicada por un factor de  $3\eta_0$ . Para la solución de Alcomer la magnitud del esfuerzo es ligeramente menor que la de la solución de PEO y que la de un fluido de Boger (ver apéndice). Los valores iniciales de la viscosidad están localizados entre la región viscoelástica lineal y la correspondiente a una deformación unitaria.

Otro aspecto digno de ser considerado, es la amplitud de la región en la que se alcanzan los estados estacionarios de las viscosidades extensionales. En las predicciones de las figuras 4.25 y 4.26 se observa que únicamente se obtienen viscosidades independientes del tiempo para velocidades de extensión adimensionales menores a la crítica de uno y los experimentos realizados en el dispositivo de succión [55], confirman estos resultados. Con respecto a esto, los datos de la extrusión de fibras se concentran en una zona donde sólo se alcanzan flujos estables cerca de la región viscoelástica lineal. A mayores deformaciones el crecimiento de la relación de Trouton no alcanza el régimen permanente.

Es interesante la comparación entre los resultados experimentales de la viscosidad extensional transitoria y los de la viscosidad extensional aparente obtenidos bajo la suposición de condiciones estacionarias. Estos últimos requieren que el esfuerzo medido sea dividido entre el valor promedio de la rapidez de extensión o, de manera alternativa mediante la

relación de los valores puntuales del esfuerzo y de la rapidez de extensión a lo largo del filamento. Esta comparación muestra que los valores obtenidos de acuerdo al segundo procedimiento son similares a los procedentes del análisis transitorio a tiempos largos [49]. El valor "estacionario" de la viscosidad corresponde a un punto único en la curva viscosidad-rapidez de extensión-tiempo.

El crecimiento de la viscosidad extensional para deformaciones superiores a uno también ha sido mencionado por Ferguson y otros [58] en análisis del fluido M1 (ver apéndice). Las viscosidades extensionales calculadas a tiempos cortos se localizan dentro de un envolvente relativamente pequeño, no obstante, al ser mayor el tiempo de flujo que el tiempo de relajación del fluido, la viscosidad extensional se incrementa hasta alcanzar un segundo envolvente de mayores dimensiones, lo que coincide con los resultados de este trabajo.

Como es bien sabido, el modelo no lineal de mancuernas (de extensión finita) lleva a predicciones similares a las de las mancuernas lineales a bajas deformaciones. A esto se debe el empleo de las mancuernas lineales o, de forma equivalente, la ecuación constitutiva del fluido de Oldroyd B, que permite describir el mismo flujo extensional. La selección también está basada en el hecho de que una versión modificada del modelo no lineal (en su versión promediada según Peterlin) ha descrito razonablemente las propiedades extensionales de un fluido de Boger [56]. Así, es conveniente investigar si el uso de mancuernas con conector lineal puede extenderse al intervalo no lineal de deformaciones, considerando que la extrusión de fibras es un flujo fuerte. Sin embargo, en una situación de flujo transitorio, es decir, al inicio del flujo extensional, la deformación puede ser muy pequeña. De igual manera, si el tiempo de tránsito de la molécula en la región de flujo es corto, la deformación de la mancuerna no se aparta en gran medida del intervalo lineal; esto se aprecia con claridad en las figuras 4.27 y 4.28. Debe aclararse, sin embargo, que en aquellos casos donde se predicen los valores de estado estacionario (Figs. 4.25, 4.26 y 4.28, para  $\lambda_1 \ll 1$ ), es necesario utilizar el modelo de conector no lineal para explicarlos adecuadamente.

Conviene enfatizar que la comparación entre resultados teóricos y experimentales sólo es posible en la región intermedia del filamento, es decir en la localizada entre la superior, dominada por los efectos del precorte, y la inferior donde los efectos de la succión o terminales son

importantes. La zona intermedia representa lo más afín entre los flujos extensional uniaxial, caracterizado por una rapidez de extensión constante, y de extrusión de fibras, esencialmente transitorio. El hecho de que existan regiones donde los datos no puedan ser reproducidos, sirve para resaltar las diferencias entre estos flujos. Igualmente debe señalarse que el procedimiento desarrollado plantea una metodología accesible para extraer y analizar información de datos provenientes de un flujo de extrusión de fibras de soluciones diluidas de polímeros.



## V. CONCLUSIONES.

En este trabajo se ha estudiado un aspecto fundamental de la reología de soluciones diluidas de polímeros: la posible determinación de la viscosidad de una solución en un flujo extensional uniaxial producido en un equipo experimental de características muy particulares, conocido como viscosímetro de Gupta-Sridhar. Para este fin fue necesario desarrollar un procedimiento mixto que requiere del empleo simultáneo de información experimental y de la aplicación de principios teóricos y de modelos moleculares.

Considerando la importancia que desempeñan las interacciones hidrodinámicas en las propiedades dinámicas de las soluciones de macromoléculas, se llevó a cabo una comparación entre dos enfoques diferentes para el cálculo de la movilidad de las moléculas de polímero, representadas como mancuernas elásticas, suspendidas en un disolvente newtoniano. El primer planteamiento trata con una movilidad tensorial que permite explicar el efecto de la interacción hidrodinámica mediante el desarrollo de un marco teórico cuyo tratamiento formal está basado en la aplicación del método de las fuerzas inducidas. El segundo enfoque consiste en la utilización de la ley de Stokes, modificada para considerar el factor de fricción dependiente de la conformación y la anisotropía de la partícula debida al efecto del flujo sobre ella. Estas dos proposiciones para el factor de fricción sirven para obtener procedimientos similares de cálculo, aunque conceptualmente diferentes, de la viscosidad y de las variaciones de la magnitud del vector de configuración molecular.

La parte medular correspondiente al estudio del efecto de la interacción hidrodinámica sobre el comportamiento de la suspensión de mancuernas, se refiere al tratamiento del flujo extensional uniaxial. Este análisis se extendió también al flujo biaxial con el objeto de contrastar los fenómenos dinámicos que se presentan en ambas clases de flujo, en particular el proceso de extensión de las mancuernas y los cambios de la viscosidad extensional. El caso de flujo planar no fue incluido debido a que las expresiones de la movilidad son iguales a las del biaxial y el cálculo es completamente semejante.

Pudo demostrarse además que la influencia combinada del tipo de flujo, del tamaño finito de los centros de fricción de la mancuerna y del

disolvente, sólo es determinante si la rapidez de extensión es baja. Debido a que el viscosímetro de Gupta-Sridhar funciona con una rapidez de extensión representativa del orden de 500 a 700  $s^{-1}$ , el método para extraer valores de viscosidad extensional considera solamente el modelo fenomenológico de la fuerza de Stokes modificada. Del mismo modo se demostró la naturaleza transitoria del flujo generado con este sistema experimental. Por consiguiente se incluyen, en todos los flujos considerados, los análisis transitorios correspondientes.

Las observaciones finales sobre cada uno de los aspectos mencionados que representan las aportaciones de este trabajo, se resumen a continuación.

#### V.1 EFECTO DE LA INTERACCIÓN HIDRODINÁMICA EN LOS FLUJOS EXTENSIONALES.

Se desarrolló un modelo mediante el cual las moléculas de polímero en solución se consideraron como manguernas elásticas. A éstas se les incorporó una serie de características para poder estudiar los efectos del tamaño finito de las esferas, del disolvente y del tipo de flujo extensional, en sus cambios de configuración y en la viscosidad de las soluciones que representan.

La valoración de este modelo con interacción hidrodinámica se llevó a cabo por medio de la comparación de sus predicciones con otras de tres modelos de manguernas sin interacción. Los coeficientes de fricción en cada uno de estos modelos sin interacción se consideraron respectivamente como sigue: lineal e isotrópico en el primero, no lineal e isotrópico en el segundo y no lineal y anisotrópico en el último.

Si las deformaciones son bajas, el modelo de manguernas lineales lleva a predicciones similares a las de los no lineales. Las diferencias entre los modelos no lineales aumentan con el incremento de la rapidez de extensión y se distinguen aún más al transcurrir el tiempo; lo que muestra la importancia de la rapidez de extensión utilizada y de la deformación a la que se someten las soluciones.

Los resultados teóricos de los tres modelos de manguernas han demostrado la importancia de tomar en consideración el factor de fricción dependiente de la configuración en la simulación de flujos extensionales, especialmente en macromoléculas de gran flexibilidad. Asimismo, se ha comprobado que la rigidez del polímero influye en el comportamiento viscoso

al inicio de esta clase de flujos. El modelo con factor de fricción variable es capaz de reproducir el incremento del tiempo de relajación principal con la deformación, según sea la extensión y orientación de la molécula por la acción del flujo. Es evidente que estos efectos son más notorios entre mayor sea la flexibilidad molecular. En moléculas más rígidas, y de acuerdo con los argumentos anteriores, el aumento de la distancia extremo-extremo de las mancuernas está más restringido y por consiguiente las predicciones de los modelos con coeficientes de fricción constante y variable son indistinguibles. En cambio, si fuera posible obtener mayores deformaciones de las mancuernas en un régimen cercano al estacionario, los efectos del coeficiente de fricción variable se manifestarían en mayor grado.

En el mismo intervalo de deformaciones y con las mismas  $\epsilon$ , el modelo con interacción hidrodinámica que incluye el tamaño finito de las esferas de las mancuernas, predice una mayor viscosidad que la de los otros tres con el mismo número de subunidades estadísticas. Existen valores de  $N$ , para este modelo con interacción, que permiten hacer equivalentes las predicciones de la viscosidad extensional con las correspondientes de los otros modelos. La disminución de  $N$ , o más concretamente del peso molecular, manteniendo presente el efecto de la interacción hidrodinámica, puede relacionarse con un aumento en la concentración de la solución puesto que disminuye la extensión de las mancuernas pero aumenta la interacción polímero-disolvente. Esto separa el efecto de la interacción hidrodinámica y posibilita la comparación global entre los cuatro modelos, distinguiéndose así, por un lado, la contribución del factor de fricción y por el otro, la de la interacción hidrodinámica.

En régimen permanente y en términos generales, la interacción hidrodinámica provoca el aumento del tamaño molecular y acrecienta el valor de la viscosidad extensional. En flujo biaxial se presentan zonas de aumento y disminución de la viscosidad con la rapidez de extensión.

En régimen transitorio el efecto de la interacción hidrodinámica se manifiesta desde tiempos muy cortos, aunque la respuesta de la mancuerna a la acción del flujo no es instantánea. El período de respuesta varía inversamente con la magnitud de  $\epsilon$ . Mediante los cambios de configuraciones moleculares, dados por las variaciones del vector extremo-extremo, puede analizarse la interacción mutua entre los momentos durante las etapas sucesivas que se verifican al extenderse la molécula. Únicamente es posible

alcanzar regímenes estacionarios con valores bajos de la rapidez de extensión. Para valores elevados de  $\dot{\epsilon}$ , que corresponden también a los empleados en el análisis del flujo de extrusión de fibras, los efectos de la interacción hidrodinámica se observan solamente en la región cercana al punto de extensión súbita. En ambos tipos de flujo, uniaxial y biaxial, con  $\dot{\epsilon}$  bajas (hasta  $\dot{\epsilon}=10$ ), se presentan dos zonas de flujo bien definidas: la inferior caracterizada por el dominio de la interacción hidrodinámica y, la superior, que corresponde a la influencia dominante del flujo del disolvente. En el flujo biaxial, en comparación con el uniaxial, las extensiones de las mancuernas y los periodos transitorios son menores. Además existen valores de  $\dot{\epsilon}$  para los cuales las deformaciones de la partícula material, determinadas por los cambios de los momentos  $\langle R_x^2 \rangle$  y  $\langle R_y^2 \rangle$ , son desiguales. También aparece un máximo previo al régimen permanente no observado en el flujo uniaxial de soluciones diluidas y se verifica, de igual manera, que la viscosidad muestra una región donde crece y decrece alternativamente, en concordancia con los cálculos realizados previamente en régimen permanente.

Es importante mencionar que puede aplicarse el mismo desarrollo teórico al caso del flujo cortante simple para aprovechar la gran cantidad de información experimental que ha sido publicada, además de la facilidad con que éste puede producirse en el laboratorio. Sin embargo, el tensor gradiente de velocidades del flujo cortante no es simétrico y esto introduce dificultades matemáticas adicionales. Aunque el caso del movimiento de una esfera moviéndose en un fluido cuyo flujo es cortante y estacionario, ya ha sido resuelto [59], el caso de mancuernas elásticas y el de cadenas con múltiples esferas en flujo transitorio constituyen un problema abierto digno de ser tomado en cuenta. Una vez resuelto éste, la extensión al tratamiento de flujos mixtos (entre cortantes y planares) es directa. Otra opción interesante en la continuación de estos estudios, la constituye la posibilidad de emplear el método del promedio consistente de Öttinger para poder comparar ese enfoque con el utilizado aquí.

## V.2 VISCOSÍMETRO DE GUPTA-SRIDHAR.

Por lo que respecta al análisis del flujo generado en el viscosímetro de succión, se realizó un estudio detallado que puso de manifiesto la importancia de analizar la deformación del filamento de fluido en función del tiempo en el proceso de extrusión de fibras. Para tal efecto, se demostró que la zona intermedia del filamento corresponde a la región cinemáticamente más semejante al flujo extensional uniaxial. El procedimiento desarrollado mediante la introducción del concepto de rapidez de extensión representativa aplicado a esta región, facilita el análisis del proceso de formación de un filamento de fluido. Además se consideran las ventajas de emplear modelos de mancuernas con diversas características, de acuerdo al tipo de polímero y a la escala de deformación del proceso. Se demuestra que la viscosidad extensional, la magnitud del vector de configuración y el espectro de tiempos de relajación se correlacionan con la deformación representativa. También que es posible obtener valores realistas de la viscosidad extensional a partir de datos experimentales, así como del intervalo de aplicación de los mismos.

Las deformaciones moleculares que se alcanzan en este sistema son muy pequeñas, no obstante que las soluciones estudiadas están sujetas a esfuerzos considerables. El tiempo de residencia es tan pequeño que las moléculas no alcanzan a reaccionar a la acción del flujo y su configuración no sufre grandes alteraciones. La obtención del espectro de tiempos de relajamiento es otra contribución novedosa e importante para describir el comportamiento transitorio de este tipo de flujos [60].

## VI. REFERENCIAS.

1. Petrie, C. J. S., "Elongational Flows", Pitman, Great Britain, 1979.
2. Petrie, C. J. S., *Rheol. Acta* 34:12-26(1995).
3. Phan-Thien N., Manero O., and Leal L. G., *Rheol. Acta* 23:151-162(1984).
4. Chávez Castellanos A. E., Tesis de Maestria, Facultad de Quimica, U.N.A.M., México, 1987.
5. López de Haro M., Pérez-Madrid A., and Rubi J. M., *J. Chem. Phys.* 88(12)1988:7964-7969.
6. Bird R. B., Curtiss C. F., Armstrong R. C., and Hassager O., "Dynamic of Polymeric Liquids" Vol. 2, Kinetic Theory, Wiley, New York, 1977.
7. Öttinger H. C. J., *Chem. Phys.* 83(12)1985:6535-6536.
8. Öttinger H. C. J., *Chem. Phys.* 84(3)1986:1850-1851.
9. Öttinger H. C. J., *Chem. Phys.* 84(7)1986:4068-4073.
10. Honerkamp J., and Öttinger H. C. J., *Chem. Phys.* 84(12)1986:7028-7035.
11. Honerkamp J., and Öttinger H. C., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 21(1986) 157-165.
12. Biller P., Öttinger H. C., and Petruccione F., *J. Chem. Phys.* 85(3)1986:1672-1675.
13. Öttinger H. C. J. *Chem. Phys.*, 85(3)1986:1169-1671.
14. Biller P., Petruccione F., Honerkamp J., and Öttinger H. C., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 22(1987)309-324.
15. Öttinger H. C., *J. Chem. Phys.* 86(6)1987:3731-3749.
16. Öttinger H. C., *J. Chem. Phys.* 87(5)1987:3156-3165.
17. Liu T. W., and Öttinger H. C., *J. Chem. Phys.* 87(5)1987:3131-3136.
18. Öttinger H. C., *J. Chem. Phys.* 87(10)1987:6185-6190.
19. Öttinger H. C., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 26(1987)207-246.
20. Öttinger H. C., *Colloid & Polymer Sci.* 265:101-105(1987).
21. Öttinger H. C., *J. Chem. Phys.* 90(1)1989:463-473.
22. Zylka W., and Öttinger H. C., *J. Chem. Phys.* 90(1)1989:474-480.
23. Rubi J. M., and Bedeaux D., *J. Statistical Phys.* 53(1/2)1988:125-136.
24. Warner H. R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11(3)1972:379-387.
25. Mazur P., and Bedeaux D., *Physica* 76(1974)235-246.
26. Mazur P., and Van Saarloos W., *Physica* 115A(1982)21-57.
27. Bedeaux D., and Rubi J. M., *Physica* 144A(1987)285-298.

28. Wangsness, R. K., "Electromagnetic Fields", John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> Edition, Singapore, 1986.
29. Visscher, P. B., "Fields and Electrodynamics", John Wiley & Sons, U.S.A., 1988.
30. Roach G. F., Green's Functions, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge University Press, 1981.
31. Chávez A. E., López de Haro M., and Manero O., J. Statistical Phys. 62 (5/6)1991:1255-1266.
32. Bonet-Avalos J., López de Haro M., Pérez-Madrid A., and Rubi J. M. "Hydrodynamic Effects in Polymer Solutions. II. Dumbbell Models" (preprint).
33. Bird R. B., J. Non-Newtonian Fluid Mech. 5(1979)1-12.
34. Bird R. B., Curtiss C. F., Armstrong R. C., and Hassager O., "Dynamic of Polymeric Liquids" Vol. 1, Fluid Mechanics, Wiley, New York, 1977.
35. Dunlap P. N., and Leal L. G., J. Non-Newtonian Fluid Mech., 23(1987)5-48.
36. Leal L. G., In: Rabin Y. (ed), Polymer-Flow Interaction, AIP Conference Proceedings, No. 137, 1985, p.5.
37. Heß W., Rheol. Acta 23:477-488(1984).
38. Ng. R. C. -Y., and Leal L. G., Rheol. Acta 32:25-35(1993).
39. Ng. R. C. -Y., and Leal L. G., J. Rheol. 37(3):443-468(1993).
40. Fuller G. G., and Leal L. G., Rheol. Acta 19:580-600(1980).
41. Fuller G. G., and Leal L. G., J. Non-Newtonian Fluid Mech., 8(1981)271-310.
42. Dunlap P. N., and Leal L. G., Rheol. Acta 23:238-249(1984).
43. Bonet-Avalos J., Rubi J. M., and Bedeaux D., Macromolecules 1991,24, 5997-6005.
44. Kishbaugh A. J., and McHugh A. J., J. Non-Newtonian Fluid Mech., 34 (1990)181-206.
45. Wiest J. M., Wedgewood L. E., and Bird R. B., J. Chem. Phys. 90(1)1989 587-594.
46. De Gennes P. G., J. Chem. Phys. 60(12)1974:5030-5042.
47. Sridhar T., and Gupta R. K., Rheol. Acta 24:207-209(1985)
48. Chan, R. C., and Gupta R. K., J. Non-Newtonian Fluid Mech., 30(1988)267-283.
49. Chávez A. E., Manero O., Bao H. Y., and Gupta R. K., Appl. Mech. Rev., 44(11)1991:S46-S50.

50. Gupta R. K., and Sridhar T., "Elongational Rheometers", in *Rheological Measurement*, A. A. Collyer and D. W. Clegg (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 211-245(1988).
51. Sridhar T., and Gupta R. K., *J. Rheol.* 35(3)1991:363-377.
52. Sridhar T., Tirtaatmadja V., Nguyen D. A., and Gupta R. K., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 40(1991)271-280.
53. Mackay M. E., and Petrie C. J. S., *Rheol. Acta* 28:281-293(1989).
54. Chávez A. E. y Manero O. "Determinación Experimental de la Viscosidad Extensional de Soluciones de Polímeros. Análisis Transitorio". *Memorias del V Congreso Nacional de Polímeros*, pp. 212-217, México, D. F., 1992.
55. Tirtaatmadja V., and Sridhar T., *J. Rheol.* 37(6)1993:1081-1106.
56. Mackay M. E., and Petrie C. J. S., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 41(1992)365-373.
57. Bird R. B., Dotson P. J., and Johnson N. L., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 7(1980)213-235.
58. Ferguson J., Walters K., and Wolff C., *Rheol. Acta* 29:571-579(1990).
59. Pérez-Madrid A., Rubí J. M., and Bedeaux D. "Motion of a Sphere Through a Fluid In Stationary Homogeneous Flow" (preprint).
60. Chávez A. E. y Manero O. "Flujo Transitorio en el Proceso de Extrusión de Fibras". *Memorias del XIX Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería*, pp. 220-225, Acapulco, México, 1993.
61. Keller, R. A., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 42(1992)37-48.
62. Keller, R. A., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 42(1992)49-64.
63. Astarita, G., and Marrucci, G., "Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics", McGraw-Hill, Great Britain, 1974.
64. Böhme, G., "Non-Newtonian Fluid Mechanics", Elsevier Science Publishers, The Netherlands, 1987.
65. MI:Special issue of *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 35(2+3)(1990)85.



## VII. APÉNDICE.

El siguiente apéndice se incluye para proporcionar información útil como referencia y guía para relacionar los comentarios que se hacen sobre el Alcomer y el PEO, con los fluidos de Maxwell, Boger y M1, mencionados en el capítulo IV.

La información detallada sobre estos fluidos puede encontrarse en las referencias 34, 55, 58, 61, 62, 63 64 y 65 y en los trabajos citados en ellas.

### Fluido de Maxwell

La ecuación constitutiva más simple de un fluido que manifiesta propiedades elásticas y viscosas simultáneamente es la ecuación que representa al modelo de Maxwell.

$$\tau_{ij} + \lambda \frac{d\tau_{ij}}{dt} = 2\eta_0 D_{ij} \quad (A.1)$$

en la cual:

$\tau_{ij}$  es el elemento  $ij$  del tensor de esfuerzos.

$D_{ij}$  es el elemento  $ij$  del tensor rapidez de deformación.

$t$  es el tiempo.

$\eta_0$  es la viscosidad a cero rapidez de deformación.

$\lambda$  es el tiempo de relajamiento o tiempo característico del fluido.

En flujos estacionarios la ecuación (A.1) se simplifica y resulta la ecuación constitutiva del fluido newtoniano.

$$\tau_{ij} = 2\eta_0 D_{ij} \quad (A.2)$$

En flujos en los que se verifican cambios rápidos en los esfuerzos, el término de la derivada domina y la integración con respecto al tiempo conduce a la ecuación que describe el comportamiento de un sólido de Hooke.

$$\tau_{ij} = G D_{ij} \quad (A.3)$$

$G = \eta_0 / \lambda$  es el módulo elástico.

$\gamma_{ij}$  es el elemento  $ij$  del tensor de deformación.

Puede demostrarse que para el modelo de Maxwell son válidas las siguientes expresiones:

1.- Función de relajamiento  $\psi = G \exp(-t/\lambda) \quad (A.4)$

2.- Módulo de almacenamiento  $G'(\omega) = \frac{G\omega^2 \lambda^2}{1+\omega^2 \lambda^2} \quad (A.5)$

3.- Módulo de pérdida  $G''(\omega) = \frac{G\omega\lambda}{1+\omega^2 \lambda^2} \quad (A.6)$

4.- Viscosidad dinámica  $\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (A.7)$

De la determinación experimental de ambos módulos en función de la frecuencia ( $\omega$ ), se obtienen el tiempo de relajamiento del fluido y su viscosidad dinámica.

#### Fluido de Boger

Se trata de una solución de poliacrilamida (1000 ppm) en agua y maltosa. La viscosidad cortante de la solución es de alrededor de 1000 Pa s y la del disolvente de 40 Pa s. El tiempo de relajación de la solución es 0(1) s.

#### Fluido M1

Es una solución de alto peso molecular de poli-isobuteno ( $4-6 \times 10^6$  g/gmol) al 0.244 %, en un disolvente que consiste en una mezcla de polibuteno de bajo peso molecular (93 %) y keroseno (7 %). La solución tiene una viscosidad cortante a 20° C que varía entre 2.83 y 3.10 Pa s, la del disolvente es de aproximadamente 1.6 Pa s. El tiempo de relajación es de alrededor de 0.3 s (En la Ref. 65 se encuentra información más detallada sobre estas características y otras particularidades de este fluido).

**VIII. ARTÍCULOS PUBLICADOS.**

## Hydrodynamic Interactions of Dilute Polymer Solutions in Elongational Flow

A. E. Chávez,<sup>1</sup> M. López de Haro,<sup>1</sup> and O. Mancero<sup>1</sup>

Received November 23, 1989; final March 27, 1991

Dumbbell models are only crude representations of actual polymer molecules, but their simplicity allows for explicit calculations which in many instances have shed light on the connection between molecular properties and rheological behavior. On the other hand, hydrodynamic interactions are known to strongly influence the dynamic response of polymer solutions and this makes the representation of the hydrodynamic drag an important aspect in the calculations. In the present work, the effects of the state of flow are incorporated explicitly in the fractional properties of the FENE model of a dilute polymer solution. Results for the steady elongational viscosity and the mean square end-to-end distance are presented.

**KEY WORDS:** Dilute polymer solutions, dumbbell model, hydrodynamic interactions, rheological properties, elongational flows.

### 1. INTRODUCTION

It is rather well known that hydrodynamic interactions between macromolecules in dilute polymer solutions influence the dynamic behavior of these systems. The study of such interactions has a long history in the theory of polymer dynamics and recently has experienced a revival mostly due to the work of Ottiner.<sup>1,2</sup> And although the importance of the inclusion of hydrodynamic interactions in improving the predicted rheological properties arising from kinetic theoretical models has been clearly established, there still exist many open questions regarding the nature of the approximations involved in the treatment of this problem. One of the simplifications of the usual kinetic theory of bead-rod-spring models of dilute

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Coyoacán 04510, México, D.F.

polymer solutions is the notion that the average hydrodynamic drag force on a bead  $F_i$  may be approximated by a generalized Stokes law of the form

$$F_i = -\sum_j \zeta_{ij} \cdot (V_j - \beta \cdot R_j) \quad (1)$$

where  $V_j$  is the velocity of the  $j$ th bead,  $R_j$  is the position vector of the  $j$ th bead,  $\beta$  is a traceless tensor independent of position, and the friction tensors  $\zeta_{ij}$  are independent of the velocity field present in the solvent. An attempt to include explicitly the effects of the flow field in the frictional properties of a polymer solution has been carried out through the use of the consistent averaging method and the Gaussian approximation. A different approach, which deals with the hydrodynamic problem of a multibead-spring chain immersed in a Newtonian solvent in steady elongational flow first and then incorporates the results into the polymer dynamics, has given elongation-rate-dependent expressions on the mobilities and friction tensors.<sup>11</sup>

In this paper we use these expressions, specialized to FENE dumbbells, to numerically compute approximate values for the steady elongational viscosities and the mean-square end-to-end distance as functions of the elongation rate.

The paper is organized as follows. In the next section we state the assumptions inherent in our model of the polymer solution and provide the precise forms of the steady diffusion equation and the Kramers kinetic theory expression for the stress tensor. In order to make the paper self-contained, Section 3 gives the relevant results of the mobilities obtained through the method of induced forces for the case of dumbbells. In Section 4, we introduce these expressions into the diffusion equation to derive a system of algebraic equations for the components of the tensor  $\langle RR \rangle$ , where  $R$  is the relative coordinate for the dumbbell and the brackets denote a nonequilibrium average. This in turn allows us to compute the mean-square end-to-end distance and the elongational viscosity. We close the paper in Section 5 with a discussion of the results and some concluding remarks.

## 2. DIFFUSION MODEL FOR THE POLYMER SOLUTION

The model we adopt for the polymer solution comprises the following assumptions

(i) There is a dilute suspension of flexible dumbbells (i.e., two identical spherical beads of radius  $a$  joined by an elastic massless connector) in a Newtonian solvent of viscosity  $\eta_s$ .

(ii) There is a homogeneous stationary velocity field  $V^0 = \beta \cdot R$ , where  $\beta$  is given by

$$\beta = \frac{\dot{\epsilon}}{2} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \quad (2)$$

and  $\dot{\epsilon}$  is the constant elongation rate present in the solvent in the absence of the dumbbells.

(iii) Beads represent frictional centers of resistance to the flow and move with a mean drift velocity determined by balance among systematic drag forces, potential forces, and the "entropic force" which derives from random molecular encounters (diffusion limit which suppresses explicit consideration of inertial forces).

(iv) From Eq. (1), the frictional forces  $F_i''$  are related to the velocities of the beads  $V_i = \dot{R}_i$  by

$$V_i = \beta \cdot R_i - \sum_{j=1}^2 \mu_{ij} \cdot F_j'' \quad (3)$$

where  $\mu_{ij}$  are the mobility tensors. It is in these tensors (to be given below) where the main difference with other approaches lies.

(v) The smoothed-out expression for the entropic (Brownian) force acting on bead  $i$  is

$$F_i'' = -K_B T \frac{\delta \ln \Psi}{\delta R_i} \quad (i=1,2) \quad (4)$$

where  $K_B$  is Boltzmann's constant,  $T$  the absolute temperature, and  $\Psi$  represents the number of dumbbells that will be found within the configuration range  $dR_1, dR_2$  around  $R_1$  and  $R_2$ .

(vi)  $\Psi$  is independent of the location of the center of mass, so that  $\Psi = n \Psi_c(R)$ , where  $R = R_2 - R_1$  is the relative coordinate and  $n$  is the (constant) number density of dumbbells.

(vii) If  $R_{eq}$  is the equilibrium length of the dumbbell,  $a/R_{eq} < 1/2$ , to avoid interpenetration of the beads.

(viii) Potential forces are denoted by  $F_i'$  and for the FENE<sup>11</sup> dumbbell read

$$F_i' = \frac{l l' (R_1 - R_2)}{1 - [R_1 - R_2]^2 / R_0^2} \quad (5)$$

Under the above assumptions, the stationary distribution function obeys the diffusion equation

$$\nabla_{\mathbf{R}} \cdot (\beta \mathbf{R} \Psi_s) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \left[ \mathbf{D} \cdot \left( \frac{\partial \Psi_s}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\mathbf{F}^*}{k_B T} \Psi_s \right) \right] \quad (6)$$

where  $\mathbf{D} = 2A_s T / \mu_s$ ,  $\mu_s$  is the diffusion tensor.

Further since we are interested in rheological properties of the polymer solution we need the kinetic theory expression for the stress tensor. Due to the fact that we are considering elastic connectors, it is convenient to use the Kramers form, namely

$$\beta \cdot \eta_s \mathbf{R} \Psi_s + n k_B T \mathbf{I} \quad (7)$$

the brackets denote a stationary nonequilibrium average performed with  $\Psi_s(\mathbf{R})$  (that is, the solution to the diffusion equation), i.e.,

$$\langle \mathbf{R} \Psi_s \rangle = \int d\mathbf{R} \mathbf{R} \Psi_s(\mathbf{R}) \quad (8)$$

and  $\mathbf{I}$  is the unit tensor

### 3. THE METHOD OF INDUCED FORCES AND THE MOBILITY TENSORS

We now look at the hydrodynamic problem of a dilute suspensions of FENE dumbbells, assuming that the nature of the connector is such that it does not have any effect on the motion of the solvent. This is in the spirit of the Kirkwood-Riseman approach which takes the Oseen solution to the creeping flow equations.

The motion of the incompressible Newtonian solvent is assumed to obey the quasistatic Navier-Stokes equations:

$$\rho_s \nabla(\mathbf{R}, t) \cdot \frac{\partial \mathbf{V}(\mathbf{R}, t)}{\partial \mathbf{R}} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}, t) \quad (9)$$

and

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \mathbf{V}(\mathbf{R}, t) = 0 \quad (10)$$

for

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}_s \leq a$$

$\mathbf{P}$  is the pressure tensor,

$$\mathbf{P} = -p_s \mathbf{I} + \eta_s \left( \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{R}} \right)$$

$p$  is the hydrostatic pressure,  $\rho$  the mass density of the solvent, and  $V_s, R_s$  denote the components of the solvent velocity  $\mathbf{V}$  and the position vector  $\mathbf{R}$ .

Each bead has a (translational) velocity  $\mathbf{V}_i = d\mathbf{R}_i/dt$ , and obeys the equation of motion

$$m \frac{d\mathbf{V}_i(t)}{dt} = \mathbf{F}_i^*(t) + \mathbf{F}_i^s(t) = - \int_{S_i} \mathbf{P}(\mathbf{R}, t) \cdot \hat{\mathbf{N}}_i dS + \mathbf{F}_i^s(t) \quad (11)$$

$S_i$  is the surface of bead  $i$  at time  $t$  and  $\hat{\mathbf{N}}_i$  is a unit vector normal to it pointing in the outward direction.

As boundary conditions we take  $\mathbf{V}(\mathbf{R}, t) = \mathbf{V}_s(t)$  for  $|\mathbf{R} - \mathbf{R}_s(t)| = a$ . As was mentioned, in the absence of the dumbbell the solvent is assumed in steady elongational flow,  $\mathbf{V}^s(\mathbf{R}) = \beta \cdot \mathbf{R}$ , and the pressure is  $p_s = -\frac{1}{2} \rho \mathbf{R} \cdot \beta \cdot \mathbf{R}$ .

The goal is to relate  $\mathbf{F}_i^s$  to  $\mathbf{V}$ , and this is most conveniently achieved by introducing induced forces. We first set  $\delta \mathbf{V} = \mathbf{V} - \mathbf{V}_s$  due to the presence of the dumbbells, substitute this in Eqs. (9) and (10), linearize the resulting equations in the perturbation  $\delta \mathbf{V}$ , and introduce force densities induced on the spherical beads of the dumbbells such that the fluid equations are extended to the space within the spheres. Hence, if we denote the modified pressure as  $p^* = p - p_s$ , the solvent equations may be cast in the form

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad (12)$$

$$\rho \beta \cdot \mathbf{V} - \eta \nabla^2 \mathbf{V} = -\nabla p^* - \rho \mathbf{R} \cdot \beta \cdot \nabla \mathbf{V} + \sum_{i=1}^2 \mathbf{F}_i^{ind} \quad (13)$$

where, in order to ensure that the induced forces are surface forces only, they have been defined such that

$$\mathbf{V}(\mathbf{R}, t) = \mathbf{V}_s(t) \quad \text{for } |\mathbf{R} - \mathbf{R}_s(t)| \leq a \quad (14)$$

$$p^* = -\rho \mathbf{R} \cdot \beta \cdot \mathbf{V}_s \quad \text{for } |\mathbf{R} - \mathbf{R}_s(t)| < a \quad (15)$$

$$\mathbf{F}_i^{ind}(\mathbf{R}, t) = 0 \quad \text{for } |\mathbf{R} - \mathbf{R}_s(t)| > a \quad (16)$$

Further, from Eqs. (11)-(16) and using Gauss' theorem, we find

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^s &= - \int_{S_i} \mathbf{P}(\mathbf{R}, t) \cdot \hat{\mathbf{N}}_i dS \\ &= - \int_{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_s(t)| \leq a} \nabla \cdot \mathbf{P} d\mathbf{R} = \frac{4}{3} \pi \rho a^3 \beta \cdot (\mathbf{V}_s - \beta \cdot \mathbf{R}_s) \\ &\quad - \int_{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_s(t)| \leq a} \mathbf{F}_i^{ind}(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \end{aligned}$$

providing the necessary connection between the induced forces and the drag forces. The formal solution to Eqs (12) and (13) allows us to eliminate the induced forces eventually and express  $F_i^{\mu}$  in terms of  $V_i$ .

In the point force approximation and to lowest order in the inverse penetration length  $\lambda_z$ , it has been shown<sup>11</sup> that

$$V_i \cdot \beta \cdot R_i = \sum_{\mu=1}^2 \mu_{\mu} \cdot V_i^{\mu} \quad (17)$$

where

$$\mu_{\mu} = (6\pi\eta a) \left[ \sum_{i=1}^3 \left( 1 - \frac{7}{10} z_{i,\mu} - \frac{1}{10} \sum_{j=1}^3 z_{i,j,\mu} \right) \hat{e}_i \cdot \hat{e}_i \right] \quad (18)$$

$$\mu_{\mu} = (6\pi\eta a) \left[ (\hat{e}_{\mu} \cdot \hat{e}_i) + \gamma_{\mu} \hat{R}_{\mu} \cdot \hat{R}_{\mu} \right] \quad i \neq j \quad (19)$$

$$z_{i,\mu} = \frac{3}{4} \sum_{j=1}^3 \left[ (\hat{R}_{\mu} \cdot \hat{e}_j)^2 \left( \frac{7}{15} z_{j,\mu} - \frac{1}{2} \epsilon_{\mu} \right) + \frac{1}{2} \epsilon_{\mu} - \frac{9}{15} z_{j,\mu} \right] \quad (20)$$

$$\gamma_{\mu} = \frac{3}{4} \sum_{j=1}^3 \left[ (\hat{R}_{\mu} \cdot \hat{e}_j)^2 \left( \frac{5}{2} \epsilon_{\mu} - \frac{7}{3} z_{j,\mu} \right) + \frac{7}{15} z_{j,\mu} - \frac{1}{2} \epsilon_{\mu} \right] \quad (21)$$

$\hat{R}_{\mu} = R_{\mu}/R_{\mu}$ ,  $\epsilon_{\mu} = a/R_{\mu}$ ,  $z_{i,\mu} = (\rho_{ij}/\eta_i)^2$ ;  $\beta_{\mu}$  are the eigenvalues of  $\beta$  and  $\{\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3\}$  are orthonormal vectors.

#### 4. ELONGATIONAL VISCOSITY AND MEAN-SQUARE END-TO-END DISTANCE

Now, we introduce the following dimensionless quantities:

$$R = \frac{R'}{Na}, \quad \tau = \frac{t'}{2H}, \quad z_{i,\mu} = \frac{z_{i,\mu} R_{\mu}^2}{12N\lambda_n a^2}, \quad \epsilon = 2\epsilon_{\mu} \epsilon', \quad \tau = \frac{\tau'}{3\lambda_n T n N}$$

where  $N$  is the number of subunits making up the macromolecule; each subunit has length  $a'$ . The number  $N$  is thus proportional to the molecular weight and  $R_{\mu} = Na'$  is the total length of the extended macromolecule.  $\xi_0 = 6\pi\eta_0 a$  is the Stokes drag on a sphere of radius  $a$ . Equations (6) and (7) are then written in the following form (after dropping the prime notation and within a hydrostatic contribution):

$$0 = \frac{\partial^2}{\partial R^2} \left\{ \frac{1}{3N} f(\mathbf{RR}) \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{R}} + [H] f(\mathbf{RR}) \cdot \mathbf{R} - \beta \cdot \mathbf{R} \right\} \Psi, \quad (22)$$

$$\tau = \langle H(\mathbf{R}) \mathbf{RR} \rangle \quad (23)$$

where  $H = 1/(1 - R^2)$  and  $f(\mathbf{RR}) = (z_{\mu} 2\lambda_n T) D$ .

The dimensionless elongational viscosity is defined as

$$\bar{\eta} = -\frac{\tau_{22} - \tau_{33}}{\dot{\epsilon}} \quad (24)$$

whereas the dimensionless mean-square end-to-end distance is given by  $\langle R^2 \rangle$ . Note that the calculation of these two quantities involves the components of  $\langle \mathbf{RR} \rangle$ . Multiplying Eq. (22) by  $\mathbf{RR}$ , averaging the resulting equation in  $\mathbf{R}$ -space, and using the approximations

$$\langle R_i R_j R_k \rangle = \langle R_i R_j \rangle \langle R_k \rangle$$

$$\langle R_i^2 R_j^2 R_k \rangle = \langle R_i^2 \rangle \langle R_j^2 \rangle \langle R_k \rangle$$

we arrive at the following system of nonlinear coupled algebraic equations for the components of  $\langle \mathbf{RR} \rangle$ .

For  $\dot{\epsilon} < 0$

$$-N_i X_i d \langle R_i^2 \rangle + \langle R_{i1} R_{i1} \rangle + \langle R_{i2} R_{i2} \rangle$$

$$+ \left( X_i + \frac{9z_{1i} a}{10} X_i - \dot{\epsilon} \right) \langle R_i^2 \rangle + \frac{2}{3N} \left( X_i - \frac{9z_{1i} a}{10} \right) = 0$$

$$-N_i X_i d \langle R_i^2 \rangle + \langle R_{i1} R_{i2} \rangle + \langle R_{i2} R_{i1} \rangle$$

$$+ \left( X_i + \frac{9z_{1i} a}{10} X_i - \dot{\epsilon} \right) \langle R_i^2 \rangle + \frac{2}{3N} \left( X_i - \frac{9z_{1i} a}{10} \right) = 0$$

$$-N_i X_i d \langle R_i^2 \rangle + \langle R_{i2} R_{i2} \rangle + \langle R_{i3} R_{i3} \rangle$$

$$+ (X_i + 2\dot{\epsilon}) \langle R_i^2 \rangle + \frac{1}{3N} \left( 2X_i + \frac{7}{5} z_{1i} a \frac{\langle R_i^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right) = 0$$

$$\left[ X_i + \frac{9z_{1i} a}{10} X_i - N_i X_i d \langle R_i^2 \rangle + \langle R_i^2 \rangle - \dot{\epsilon} \right] \langle R_{i1} \rangle - X_i X_{\mu} \langle R_{i1} R_{\mu} \rangle = 0$$

$$\left[ X_i + \frac{9z_{1i} a}{10} X_i - N_i X_i d \langle R_i^2 \rangle + \langle R_i^2 \rangle - \dot{\epsilon} \right] \langle R_{i2} \rangle - X_i X_{\mu} \langle R_{i2} R_{\mu} \rangle = 0$$

$$\left[ X_i + \frac{9z_{1i} a}{10} X_i - N_i X_i d \langle R_i^2 \rangle + \langle R_i^2 \rangle + \frac{\dot{\epsilon}}{2} \right] \langle R_{i3} \rangle - X_i X_{\mu} \langle R_{i3} R_{\mu} \rangle = 0$$

$$\left[ X_i + \frac{7}{15} \frac{z_{1i} a}{N \langle R^2 \rangle} - N_i X_i d \langle R_i^2 \rangle + \langle R_i^2 \rangle + \frac{\dot{\epsilon}}{2} \right] \langle R_{i1} \rangle - X_i X_{\mu} \langle R_{i1} R_{\mu} \rangle = 0$$

$$\left[ X_i + \frac{9z_{1i} a}{10} X_i - N_i X_i d \langle R_i^2 \rangle + \langle R_i^2 \rangle + \frac{\dot{\epsilon}}{2} \right] \langle R_{i2} \rangle - X_i X_{\mu} \langle R_{i2} R_{\mu} \rangle = 0$$

$$\left[ X_i + \frac{7z_{1i} a}{15N \langle R^2 \rangle} - N_i X_i d \langle R_i^2 \rangle + \langle R_i^2 \rangle + \frac{\dot{\epsilon}}{2} \right] \langle R_{i3} \rangle - X_i X_{\mu} \langle R_{i3} R_{\mu} \rangle = 0 \quad (25)$$

where

$$X_1 = 2\langle H \rangle$$

$$X_2 = \frac{2}{3N} \left( X_3 + \left\{ \frac{3}{4} \frac{a}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} \left( \frac{1}{\langle R^2 \rangle} - 1 \right) + \frac{7}{5} z_1 a \left[ -\frac{1}{2} \frac{\langle R_1^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} - 1 + \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{\langle R_1^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right) \right] \right\} \right) - X_1 X_3 \quad (26)$$

$$X_3 = 1 - \frac{3}{4} a \left\{ \frac{1}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} + z_1 \left[ \frac{7}{15} \left( 1 - \frac{\langle R_1^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right) - \frac{6}{5} \right] \right\}$$

$$X_4 = -\frac{3}{4} a \left\{ \frac{1}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} + z_1 \left[ \frac{14}{15} - \frac{7}{5} \left( 1 - \frac{\langle R_1^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \right) \right] \right\}$$

$$\langle R^2 \rangle = \langle R_1^2 \rangle + \langle R_2^2 \rangle + \langle R_3^2 \rangle \quad (27)$$

A similar result holds for  $\bar{\epsilon} \geq 0$ .

We have solved these systems numerically and the results for  $\eta_e/\eta_0$  ( $\eta_0$  being the zero shear-rate viscosity) and  $\langle R^2 \rangle$ ,  $\langle R_1^2 \rangle$  as functions of  $\lambda_u \dot{\epsilon}$  are shown in Figs. 1-4 for a given value of the kinematic viscosity and various values of the sphere diameter.

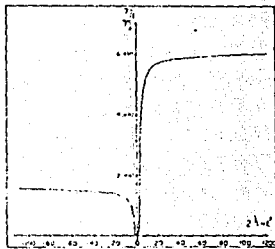


Fig. 1. Normalized extensional viscosity vs dimensionless elongation rate for uniaxial and biaxial extensional flows.  $N = 1000$ .

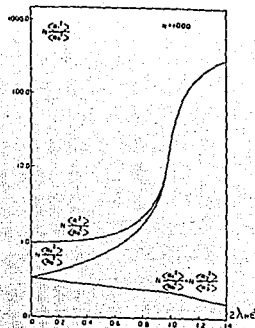


Fig. 2. Plot of  $N\langle R^2 \rangle/\langle R_1^2 \rangle$  vs dimensionless elongation rate for uniaxial extensional flow.

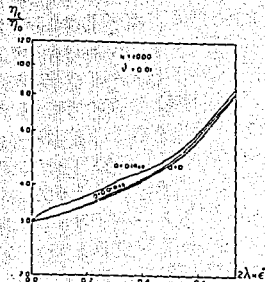
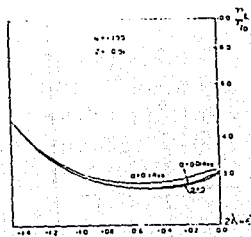


Fig. 3. Normalized extensional viscosity vs dimensionless elongation rate. Kinematic viscosity of the solvent  $\epsilon = 0.01$ . Here  $\dot{\epsilon} > 0$ .



Fig. 4. Same as in Fig. 3, for  $\ell < 0$ .

## 5. DISCUSSION

For  $a=0$  (no hydrodynamic interaction), we have verified that our numerical computations comply with the limits<sup>11</sup>:

$$\lim_{\ell \rightarrow \infty} \eta_e = 3\eta_0, \quad \eta_u = \eta_0 + nK_N T \dot{\gamma} h \quad (28)$$

$$\lim_{\ell \rightarrow \infty} \eta_e = 3\eta_0 + 2nK_N T \dot{\gamma} h, \quad h = 3N \quad (29)$$

$$\lim_{\ell \rightarrow \infty} \eta_e = 3\eta_0 + \frac{1}{2}nK_N T \dot{\gamma} h \quad (30)$$

This is depicted in Fig. 1, thus giving support to our numerical algorithm.

In Fig. 2 we show results for the moments at low elongation rates, in uniaxial extension and  $a=0$ . The growth of  $\langle R^2 \rangle$  is mainly due to  $\langle R_x^2 \rangle$  in the vicinity of  $2\lambda_{eff}\ell=1$ . In contrast, in biaxial extensional flow (not shown),  $\langle R_x^2 \rangle$  and  $\langle R_y^2 \rangle$  are the major contributions to molecular extension, whereas the  $\langle R_z^2 \rangle$  contribution is negligible for  $-\lambda_{eff}\ell=1$ . By varying the sphere radius  $a$ , we found an increase in the values of the moments of about 5% for  $a=0.1R_{eq}$ , where  $R_{eq}=(N+1)^{-1/2}$ , around the vicinity of  $\lambda_{eff}\ell=0.5$ . This is not shown in Fig. 2 due to the scale used in plotting the results. However, a substantial increase was found for values within the

range  $0.1R_{eq} \leq a < 0.5R_{eq}$ , and this is due to hydrodynamic interactions when the spheres come closer to each other.

The influence of sphere radius on elongational viscosity, for small  $|\dot{\gamma}|$ , is shown in Figs. 3 and 4. Radii used as parameters correspond to  $a=0$ ,  $a=0.01R_{eq}$ , and  $a=0.1R_{eq}$ . This is consistent with the fact that we have only considered the lowest order in the  $\dot{\gamma}$  dependence of the mobilities, and is reflected in the range covered in Figs. 3 and 4.

A striking result arises by comparing the behavior of the elongational viscosities for positive and negative values of  $\dot{\gamma}$ . In uniaxial flow  $\eta_e$  is always an increasing function of  $\dot{\gamma}$ , whereas in biaxial flow there exists a region where  $\eta_e$  does the opposite (see Figs. 3 and 4). Indeed, in Fig. 4 our results show a region of strain thinning at low elongation rates that follows a small maximum when  $-\dot{\gamma}\ell \rightarrow 0$ . The presence of this maximum and the inflection points shown in these figures reflect the mathematical complexity of the system of equations (25)-(27). Indeed, the order of the moment equations and their couplings produce a highly nonlinear system which induces this particular behavior not found in previous work.<sup>13-21</sup>

Another important result is that our computations did not show evidence for the presence of a hysteresis loop at low elongation rates in accordance with the predictions of Wiest *et al.*<sup>15</sup>

Comparison of our numerical values with those from ref. 6 shows that in the limit of low elongation rates the elongational viscosity shows a sizeable dependence on the sphere radius for both approaches. However, departures up to 20% in the numerical values are observed, which show the differences between Öttinger's method and the induced-forces approach presented here.

Finally, we should mention that, in principle, the approach recently proposed by Rabin *et al.*<sup>22</sup> to deal with the calculation of the full dynamic Oseen tensor in simple shear and elongational flows could also be used to examine the rheological behavior of polymer solutions. However, apart from the fact that their expressions for the mobilities look far more complicated than ours, it is not clear how their method could be extended beyond the pointlike sources of frictional force approximation, in contrast with the systematic treatment allowed by the method of induced forces used here.

## REFERENCES

1. H. C. Öttinger, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **33**:53-93 (1989), and references therein.
2. H. C. Öttinger, *Colloid Polym. Sci.* **267**:1-8 (1989).
3. M. López de Haro, A. Pérez-Madrid, and J. M. Rubí, *J. Chem. Phys.* **88**(2):7963-7969 (1988).

4. R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, and D. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Vol. 2 (Wiley, New York, 1977)
5. J. M. West, L. E. Wedgwood, and R. B. Bird, *J. Chem. Phys.* 90(11):587-594 (1989)
6. P. Biller, H. C. Öttinger, and F. Petruccione, *J. Chem. Phys.* 85(11):1672-1675 (1986)
7. R. B. Bird, P. J. Dufwin, and N. L. Johnson, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2:213-235 (1980)
8. Y. Rahm, S. Q. Wang, and D. B. Creamer, *J. Chem. Phys.* 90(11):570-574 (1989)

## Dynamics of Concentrated Systems

### Program

#### Invited Talks

- S. Edwards  
 "The Flow of Deformable Bodies"
- G. Leal  
 "The Interplay Between Continuum Mechanics and Molecular Theories of Polymeric Liquids"
- A. Acrivos  
 "The Rheology of Concentrated Suspensions of Solid Spheres"
- G. Bell  
 "Dynamics of Particulate Biological Fluids"
- F. Dowell  
 "Overview of Molecular Ordering, Phases, and Dynamics of Liquid-Crystalline Polymers and Monomers"
- A. Gast  
 "Order-Disorder Transitions in Concentrated Colloidal Suspensions"
- F. Gelbard  
 "Aerosol Dynamics in Nuclear Reactor Containments"
- I. A. Aksay  
 "Colloidal Phase Transitions and Their Use in Ceramics Processing"
- M. Denn  
 "Rheology of Nematic Melts"
- M. Jaffe  
 "Applications of Liquid Crystal Polymers"
- F. Moussa  
 "Neutron Scattering Studies of Molecular Conformations in Liquid Crystal Polymers"

# Experimental determination of the elongational viscosity of polymer solutions

A E Chavez and O Manero

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, A1 70-360, Mexico DF 04510

H Y Bao and R K Gupta

Department of Chemical Engineering, State University of New York, Buffalo NY 14260

A comparative study is performed between elongational flow data obtained from fiber spinning and a numerical scheme based on the expressions derived from an anisotropic FENE dumbbell model, with conformation-dependent hydrodynamic friction, coupled with a differential momentum balance made along the spinning filament. Extensional flow data was obtained by using the Gupta-Sridhar extensional viscometer. The test fluid was an aqueous solution of a copolymer of sodium acrylate and acrylamide (Alcoher 120). From the information obtained by this comparison, we assess the influence of preshearing and other factors on the rheological behavior of polymer solutions using this technique.

## 1. INTRODUCTION

Elongational flows are important in many polymer processing operations, but few experimental devices can provide reliable data. Fiber-spinning is apparently a good choice for measuring such properties, because in this flow field the kinematics are sufficiently close to those of elongational flows. However, the spinning flow is one where the strain rate varies with axial distance from the spinneret, and it is often dependent on the preshearing history, consequently the stresses are not fully developed.

Attempts have been made to evaluate and to compare estimates of spinning viscosity with the so-called "true elongational viscosity" in polymer solutions. Numerical comparisons between simulations of instantaneous spinning viscosity and elongation rate in fiber spinning with values of the elongational viscosity predicted by a model have shown substantial differences, especially for some values of the parameters [1]. The elongational viscosity predicted from fiber spinning values tends to deviate from the "true material values" by an extent which depends on the value of the Weissenberg number and the force parameter.

The objective of this work is to compare the behavior of a purely elongational flow, characterized by well-defined kinematics, with real elongational flows, as those produced in experimental devices. From this comparison, it is possible to suggest reasonable ways to extract the true elongational material properties of polymer solutions from the fiber-spinning experiment.

The fiber-spinning equations are obtained by the coupling of the constitutive equations derived from an anisotropic version of the FENE dumbbell (with conforma-

tion-dependent hydrodynamic interactions), with a momentum balance along the spinline. This balance incorporates the flow parameters, and allows one to simulate the actual experimental situation numerically. Predictions of these equations are compared with experimental data taken from the device developed by Gupta and Sridhar [2,3]. Comparisons are also made with the steady state elongational values obtained straightforwardly from the molecular model.

## 2. THEORETICAL ASPECTS

The dumbbell model used in this study incorporates a conformation-dependent hydrodynamic friction and anisotropy. In addition, the tension in the spring force is assumed to follow the Warner expression, see [4]. For uniaxial elongational flow in steady state conditions in the Eulerian sense,

$$v_x = -\dot{\epsilon}x/2, \quad v_y = -\dot{\epsilon}y/2, \quad v_z = \dot{\epsilon}z, \quad (1)$$

where  $\dot{\epsilon}$  is the constant elongation rate. The corresponding governing equations are [4]

$$\begin{aligned} X \langle r^2 \rangle &= (2/3N) - \dot{\epsilon} \langle r^2 \rangle N^{1/2} r \\ X \langle z^2 \rangle &= (2/3N) - \dot{\epsilon} \langle z^2 \rangle N^{1/2} r \\ r^2 &= 2 \langle r^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

In these equations  $X$  is given by

$$\begin{aligned} X &= N^{1/2} / (1 - r^2) (1 + N^{1/2} r) \\ &\quad - 2(N^{1/2} r - 1) / N r^2 (1 + N^{1/2} r) + 4/3 (1 + N^{1/2} r)^2 \end{aligned}$$

where  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle_c$  are the moments of the configurational distribution function,  $N$  is the number of statistical subunits and  $r$  is the magnitude of the end-to-end vector  $r$ .

The elongational stress is defined as

$$\tau_{zz} - \tau_{xx} = (1-r^2)^{-1}(\langle r^2 \rangle - \langle r^2 \rangle_c) \quad (3)$$

and the elongational viscosity is

$$\eta_E = (\tau_{zz} - \tau_{xx})/\dot{\epsilon} \quad (4)$$

In general terms, the procedure to obtain the necessary information to calculate the spinning viscosity is an indirect one. It is based on discretization of the filament shape to compute the velocity field and thereafter the stretch rate is calculated by numerical differentiation. The dynamic stress field is evaluated by the knowledge of the stress at the spinneret (in the case of the viscometer mentioned above), or by knowing the force at the end of the filament (as in the case of polymer melts). Subsequent stress values are computed by either a momentum balance, or by using averaging methods described elsewhere [5].

In this study we adopt the method of numerical differentiation to obtain the stretch rate profile, and the calculation of the stresses along the filament is made through a momentum balance, neglecting gravity, surface tension and air drag. Under those assumptions (which are justified on the basis of the values given by the experimental data), this balance reads

$$(d/dz)[(\tau_{zz} - \tau_{xx})v_z] - \rho (dv_z/dz) = 0 \quad (5)$$

and the non-dimensional strain-rate is

$$\dot{\epsilon} = \lambda_{ij}(dv_z/dz) \quad (6)$$

where  $\lambda_{ij}$  is the relaxation time of the polymer.

Using a differences scheme, these equations are

$$(\tau_{zz} - \tau_{xx})_{n+1} = v_{n+1} \{ (\tau_{zz} - \tau_{xx})_n / v_n + \rho (v_{n+1} - v_n) \} \quad (7)$$

$$z_{n+1} = z_n + (v_{n+1} - v_n)(\dot{\epsilon}/\lambda_{ij}) \quad (8)$$

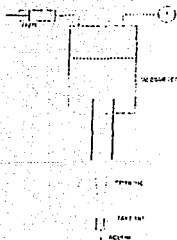


Fig. 1. Experimental apparatus

Table I

Runs	$L$ (cm)	$Q$ (cm <sup>3</sup> /s)	$\tau_0$ (dynes/cm <sup>2</sup> )	$F$ (dynes)
C11	0.63	0.28	2418.7	162.64
C12	0.63	0.28	1801.8	89.87
C21	0.63	0.21	3062.5	133.86
C22	0.63	0.21	2093.7	69.15
C31	0.80	0.28	1445.1	136.07
C32	0.80	0.28	1042.7	111.05
C41	0.80	0.20	1590.6	96.18
C42	0.80	0.20	1164.6	72.51
C51	0.45	0.28	3875.6	131.81
C52	0.45	0.28	2907.4	84.20
C61	0.45	0.20	4485.6	80.09
C62	0.45	0.20	3324.2	64.89

It is convenient to introduce the following non-dimensional quantities

$$z^* = z/L, \quad r^* = r/r_0, \quad v^* = v_z/V_0$$

$$We = \lambda_{ij} V_0^2 / L, \quad \zeta = Q \tau_0 / F V_0$$

where  $L$  is the fiber length,  $F$  the spinning force,  $V_0$  the average velocity at  $z=0$ ,  $Q$  the volumetric flow rate,  $v_z$  the velocity in the spinning direction,  $\tau_0$  the initial stress at  $z=0$ ,  $z$  the spinning direction, and  $r_0$  the fiber radius at  $z=0$ .

### 3. EXPERIMENTAL SECTION

The test fluid was a 200 ppm aqueous solution of Alcomer 120, a copolymer of sodium acrylate and acrylamide from Allied Colloids. The experimental arrangement, the Gupta-Sridhar extensional viscometer (Fig. 1), is based on stretching a liquid filament by means of a suction device. The apparatus used and data acquisition have already been described elsewhere [2,3].

In order to determine the effect due to the variation of different variables such as  $Q$ ,  $F$ ,  $\tau_0$ , and  $L$ , twelve experimental runs were carried out at room temperature. The corresponding information is shown in Table I.

### 4. DISCUSSION AND RESULTS

The solution of the system of Eqs (2-4) and (7-8) is carried out numerically. From the best fit of simple shear data, values of  $N$  and  $\lambda_{ij}$  were estimated. A value of  $N\lambda_{ij} = 1.6$  sec was found to better represent the experimental conditions shown in Table I. Given the magnitude of the initial stress  $\tau_0$ , Eqs (2-3) constitute a system of four equations with four unknowns ( $\dot{\epsilon}$ ,  $r$ ,  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle_c$ ), from which the strain rate  $\dot{\epsilon}$  is calculated. By fixing an axial step change  $\Delta z$  in Eqs (8) and knowing the initial velocity  $V_0$ , we can further calculate  $v_z$ . Subsequently, the stress  $\tau$  is computed from the momentum balance Eq (7), and again a new value for  $\dot{\epsilon}$  is obtained. The procedure continues until the experimental force is attained at the lower end of the filament.

To make a clear comparison between the predictions and experimental data, all quantities are represented in dimensionless form, using the definitions given above. Experi-

mental results for the variation of filament radii with axial distance are shown in Fig 2. As observed, there is a sudden change in the initial radius followed by a more gradual variation very close to a linear trend. Comparison of these results with the theoretical predictions given in Fig 3, indicates a much more gradual variation in the latter case. It is interesting, however, that a good agreement is found for values of  $z^*$  larger than 0.5 for most of the data. This comparison also shows the effect of preshearing in the experimental data. The flow that emerges from the upper capillary is not an elongational flow and the previous shear is manifested in the abrupt decrease of the filament radius in this region. It further shows the transition zone to elongational flow that is usually neglected in spinning flow analyses.

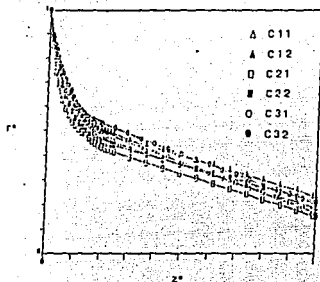


Fig 2. Variation of filament radius with the spinning coordinate. Experimental results.

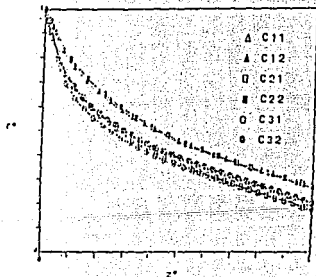


Fig 3. Same as in Fig 2. Theoretical results.

A comparison between the behavior of the elongation rate with axial distance, Figs 4 and 5, shows the effect of preshearing at the upper region of the filament and also the acceleration induced by the suction at the lower end of the spinline. On the other hand, the model presented here shows a range covering about 60% of the total length, where elongation rate is almost constant.

Experimental values for the stress are shown in Fig 6, and the corresponding predictions are given in Fig 7. As observed, the experimental data shows an abrupt increase in the stresses at the lower end of the filament due to the suction. It is apparent that the initial rearrangement of the filament profile does not affect the stresses as in the case of the elongation rate.

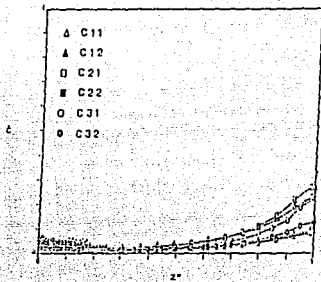


Fig 4. Variation of elongational rate with the spinning coordinate. Experimental results.

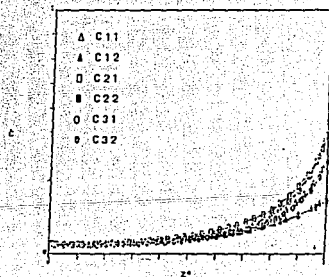


Fig 5. Same as in Fig 4. Theoretical results.

In order to investigate the influence of the reciprocal force parameter  $\zeta$  on the filament profile, the force was varied and different curves were obtained, as shown in Fig 8. As the force at the lower end of the filament increases, the variation of the spinline radius is more pronounced. Experimental results are well represented with  $\zeta = 0.1$ , except for values lower than  $z^* = 0.4$ , where preshearing effects are apparent.

Figure 9 depicts the variation of spinline radius with axial distance for various values of the Weissenberg number. Increasing the Weissenberg number, the variation of the radius is less pronounced. The experimental results can be simulated with a value close to  $We = 0.001$ .

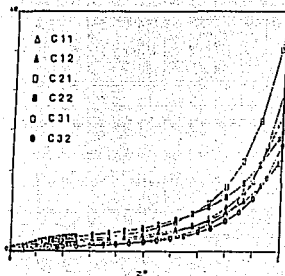


Fig 6. Variation of elongational stress with the spinning coordinate. Experimental results.

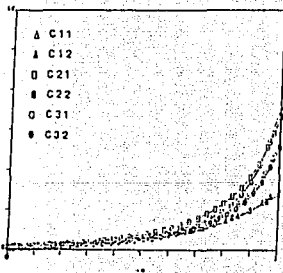


Fig 7. Same as in Fig 6. Theoretical results.

Finally, theoretical predictions for the spinning viscosity as a function of the elongation rate are given in Fig 10, for 6 different polymer solutions. Simulations of the viscosity show the same asymptotic value for high extension rates, but different coil-stretch transition values for low  $\dot{\epsilon}$ . This figure also shows that, in the absence of entrance effects such as preshearing, it is possible to observe that the critical extension rate for the coil-stretch transition is affected by the magnitude of the applied force and also by the Weissenberg number. Furthermore, the "pure elongational vis-

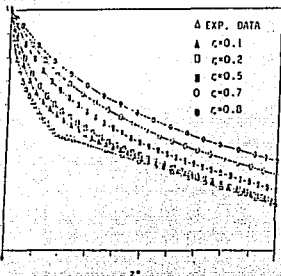


Fig 8. Variation of filament radius with the spinning coordinate, showing the force parameter effect. Experimental results for sample C11.

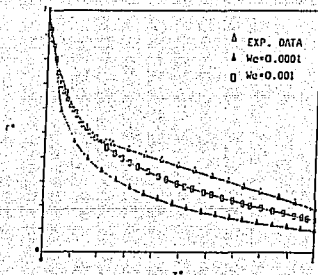


Fig 9. Variation of filament radius with the spinning coordinate, showing the Weissenberg number effect. Experimental results for sample C11.

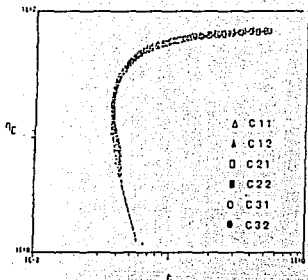


Fig 10. Variation of pure elongational viscosity with elongational rate (dashed line) and simulations of the spinning viscosity for 6 experiments.

cosity," which is the steady state viscosity calculated from the model Eqs (2-4), is represented in dashed lines. Its value coincides with those of the spinning viscosity at high elon-

gation rates, but it shows differences in the region of low  $\dot{\epsilon}$ . It appears that the coil-stretch transition point is attained at lower  $\dot{\epsilon}$  than the simulations of the experimental spinning viscosity. Similar results were obtained in ref [1].

## 5. CONCLUSIONS

The extraction of the material properties from spinning flow involves an indirect process in which simulations of the experimental data by means of a model are required, i.e., predictions of the variation of the filament radius with axial distance and the change of the stresses along the spinline. In this work, simulations of the spinning flow were performed in situations where the force is not constant. On the basis of these predictions the instantaneous values of the spinning viscosity curve were obtained. This curve coincides with the steady-state elongational viscosity provided the extension rate is not relatively small.

## REFERENCES

1. Mackay NH and Petrie ChS, *Rheol Acta* 28 281-293 (1989).
2. Sridhar T and Gupta RK, *Rheol Acta* 24 207-209 (1985).
3. Gupta RK and Sridhar T, *Elongational Rheometers*, in *Rheological Measurement*, AA Collyer and DW Clegg (Eds), Elsevier Applied Science Publishers, London, 211-245 (1988).
4. Phan-Thien N, Manero O, and Lee LG, *Rheol Acta* 23 151-162 (1984).
5. Jones DM, Walters K, and Williams PR, *Rheol Acta* 26 20 (1987).

---

THERMOCAPILLARY CONVECTION  
IN A VISCOELASTIC FLUID  
LAYER UNDER A HORIZONTAL  
TEMPERATURE GRADIENT

---

L.A. DAVALOS-OROZCO  
and A.E. CHAVEZ.  
Instituto de Investigaciones  
en Materiales - UNAM  
A.P. 70-360, Coyoacan 04510  
Mexico D.F., Mexico

SYNOPSIS

Under a horizontal temperature gradient the free surface of a shallow fluid layer moves due to changes in surface tension, which in most fluids decreases when temperature increases. When the main flow is stationary, the velocity profile modifies the initial horizontal temperature in such a way that thermocapillary convection may arise. In this paper, the linear thermocapillary convection of an infinite viscoelastic fluid layer under a horizontal temperature gradient is analysed.

INTRODUCTION

A great number of capillary phenomena has relevance when in the hydrodynamical system studied the gravity force is not important. In the absence



of gravity, the problem of thermocapillary convection arises when a large enough temperature gradient is created in the fluid, which can move the bulk through surface motions due to temperature changes in the free surface. This has important implications in the formation of imperfections in crystals when motions appear in floating liquid bridges, for example.

When a very thin horizontal fluid layer is under a perpendicular temperature gradient, gravity has no relevance in the phenomena (Bénard cells) which arise when this gradient exceeds some critical magnitude for hydrodynamic stability. On the other hand, if the temperature gradient is parallel to the layer, the free surface will move in the direction of low temperature. A bulk motion is produced in the layer which modifies the initial gradient in such a way that a vertical temperature gradient arises. Due to an increase in horizontal temperature gradient, this secondary gradient may exceed some critical value, after which Marangoni convection (Benard cells) may arise. This phenomenon has been studied for a Newtonian fluids by M.K. Smith and S.H. Davis (1983) [1,2] for two cases: 1) absence of free surface deflection, and 2) free surface deflection.

In this paper we investigate analytically the two-dimensional linear thermocapillary instability of a thin viscoelastic fluid layer under a horizontal temperature gradient. Oldroyd's model is considered for the fluid and the conditions of the problem are those of case 2) mentioned above. The characteristic of our solution is that use is made of the small wavenumber approximation. This is one of the few ways available to obtain an analytical solution.

#### THERMOCAPILLARY STABILITY

The system is a horizontal fluid layer parallel to the x-axis located in the solid-liquid interface. The y-axis is perpendicular to the unperturbed fluid layer whose thickness is 1 in non-dimensional units. The free surface is located at  $y = 1$ . The main flow is produced by a tangential stress coming from changes in surface tension  $\sigma = \sigma_0 - \gamma(T - T_0)$ , where  $\gamma = -d\sigma/dT$ . These changes are consequence of a horizontal temperature gradient  $dT/dx = -b$ .

Non-dimensional variables are obtained using the following magnitudes: for length the thickness  $d$ , for velocity  $\gamma b d / \mu$ , for pressure  $\gamma b$ , for temperature difference  $bd$ , for surface tension  $\sigma_0$  and for time  $\mu / \gamma b$ . Here,  $\mu$  is the dynamic viscosity. The main non-dimensional parameters of the system are:

$$R = \frac{\rho \gamma b d^2}{\mu^2}, \quad Pr = \frac{\mu c_p}{k}, \quad M = RPr, \\ B = \frac{hd}{k}, \quad s = \frac{\rho d \sigma_0}{\mu^2} \quad (1)$$

which are, respectively, the Reynolds, Prandtl, Marangoni, Biot and Weber numbers. The constants  $k$  and  $c_p$  are, respectively, the thermal conductivity and specific heat.

The balance of momentum equation is:

$$R \left( \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau} \quad (2)$$

where  $\vec{u} = (u, v, w)$  and  $\vec{\tau}$  satisfies the Oldroyd's constitutive equation:

$$\vec{\tau} + L_1 \frac{D \vec{\tau}}{Dt} = 2 (\bar{\epsilon} + L_2 \frac{D \bar{\epsilon}}{Dt}) \quad (3)$$

where

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T) \quad (4)$$

Here,  $L_1$  and  $L_2$  are the non-dimensional relaxation and retardation times, respectively. The co-deformational differential operator is used in the model. This operator applied to a tensor  $A_{ij}$  is expressed as follows:

$$\frac{D^A A_{ij}}{Dt} = \frac{\partial A_{ij}}{\partial t} + u_m \frac{\partial A_{ij}}{\partial x_m} - A_{mj} \frac{\partial u_i}{\partial x_m} - A_{im} \frac{\partial u_j}{\partial x_m} \quad (5)$$

The equations of continuity and energy are written in the following way:

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (6)$$

and

$$\mu \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \right) = \nu^2 T \quad (7)$$

The boundary conditions are:

$$\vec{u} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad \text{at } y = 0 \quad (8)$$

and

$$\begin{aligned} v = \frac{\partial \eta}{\partial t} + u \frac{\partial \eta}{\partial x}, \quad -\vec{n} \cdot \nabla T = B(T - T_\infty) + Q \\ \text{at } y = 1 + \eta(x, y) \end{aligned} \quad (9)$$

where  $Q$  is a heat flux to be determined. Now, we define  $k(\eta) = \eta_{xx}/N^{1/2}$ , then:

$$\begin{aligned} \vec{\sigma} \cdot \vec{n} = \vec{n} \cdot (sR^1 - T)k(\eta) - \vec{e} \cdot (\vec{e} \cdot \nabla T) \\ \text{at } y = 1 + \eta(x, t) \end{aligned} \quad (10)$$

Here, we have the following definitions:

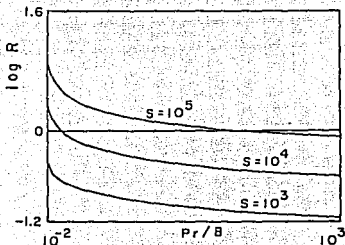


Fig.1 log R vs. Pr/B.  
Couette flow  $\Delta L = 10$ ,  $\alpha = 1$

$$\bar{c} = -pI + \bar{c}, \quad \bar{n} = (-\eta_x, 1)/N,$$

$$\bar{c} = (1, \eta_x)/N, \quad N = (1 + \eta_x^2)^{1/2} \quad (11)$$

The main or basic flow satisfies the following velocity and temperature profiles:

$$\bar{u} = a \cdot y + \frac{2}{3} b (y^2 - \frac{2}{3} y) \quad (12)$$

$$\bar{T} = -x + \frac{1}{6} M \left( \frac{2}{3} b (1 - y^4) + (a - \frac{1}{2} b) (1 - y^3) \right) \quad (13)$$

$$Q = \frac{1}{2} M \quad (14)$$

The bar indicates the main flow and  $a$  and  $b$  are parameters specifying two kinds of flow, that is, for  $a = 1, b = 0$  we have Couette flow and for  $a = 0, b = 1$  we have return flow (a closed flow in which the net flux is zero). The proof that the velocity profile in eq. (12) satisfies eqs. (2-3) is given in [3] for the isothermal case.

From now on we will suppose, as done in ref. [2], that surface tension does not change too much along a wavelength, that is,  $S/R \gg \lambda$ , and consequently that  $S/R + x$  may be expressed as  $S/R$  only in the

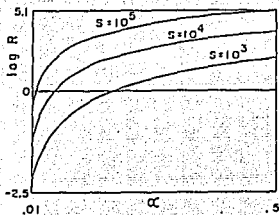


Fig.2  $\log R$  vs.  $\alpha$ .  
Couette flow  $Pr / B = 1, \Delta L = 10$

perturbed equations.

We apply two-dimensional linear perturbations and suppose a solution in normal modes, as follows:

$$(\psi, p, \tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}) = (\phi(y), \pi(y), F_1(y), F_2(y), F_3(y)) \exp(i\alpha(x - ct)) \quad (15)$$

where  $\phi(y)$  is the amplitude of the stream function  $\psi$ ,  $\alpha$  is the wave number and  $c$  is a complex number whose real and imaginary parts are, respectively, the phase velocity and growth or decrease rate of the perturbation.

Because of limitation of space, we will not show here the equations satisfied by the perturbation.

Since it is difficult to obtain a general solution of the equations satisfied by the perturbation, we will look for a solution in the small wavenumber approximation. That is:

$$\phi = \phi_0 + \alpha \phi_1 \dots, \quad \beta = \beta_0 + \alpha \beta_1 \dots, \quad (16)$$

where

$$\beta_0 = c_0 - \bar{u}(1), \quad \beta_1 = c_1 \quad (17)$$

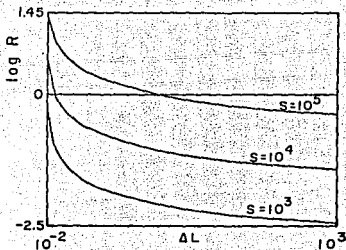


Fig. 3  $\log R$  vs.  $\Delta L$   
Couette flow  $\alpha = .1$ ,  $Pr / B = 1$

## Zeroth Order Approximation.

At this order the equations of motion and energy are:

$$D^4 \phi_0 = 0 \quad (18)$$

$$D^2 \theta_0 - M \bar{T}_x D \phi_0 = 0 \quad (19)$$

The boundary conditions are:

$$\phi = D\phi = D\theta = 0 \quad \text{at} \quad y = 0 \quad (20)$$

$$D^2 \phi_0 + \phi_0 D^2 \bar{u} / \beta_0 = 0, \quad D^3 \phi_0 = 0$$

$$(D^2 \bar{T} + B D \bar{T}) \phi_0 / \beta_0 + D\theta_0 + B \theta_0 = 0 \quad \text{at} \quad y = 1 \quad (21)$$

The solution of eqs. (18-19), after using conditions (20-21), leads us to:

$$\phi_0 = y^2 / 2 \quad (22)$$

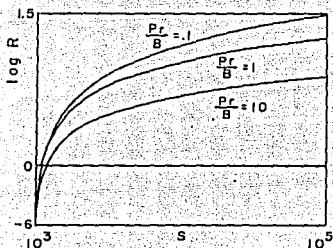


Fig. 4 log R vs. s.  
Couette flow  $\alpha = .1$ ,  $\Delta L = 10$ .

$$\theta_0 = M\bar{T}_x (\gamma^3 - 1) / 6 - (D^2\bar{T} + B\bar{T} + M\bar{T}_x \beta_0) / (2B\beta_0) \quad (23)$$

and to the solubility condition:

$$\beta_0 = -3b/4 \quad \text{or} \quad c_0 = a - b/2 \quad (24)$$

This result is the same as that obtained by Smith and Davis [2] in the case of a Newtonian fluid, both for the Couette and return flows. The viscoelastic effects will appear at the next order in the approximation.

#### First Order Approximation

To determine the stability of the system at this order, we need the solution eqs. (22-23) at zeroth order and the solution of the stream function at first order, which is obtained from the following equation:

$$D^4 \phi_1 = i R c_0 (\gamma - 1) \quad (25)$$

with the boundary conditions:

$$\phi_1 = D\phi_1 = 0 \quad \text{at} \quad \gamma = 0 \quad (26)$$

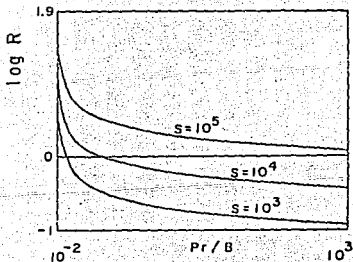


Fig.5 Log R vs. Pr/B.  
Return flow  $\Delta L = 10$ ,  $\alpha = 1$ .

$$D^3 \phi_1 + i c_0 (R/2 + \Delta L) + 2 i \alpha^2 s R^{-1} / 3b = 0$$

$$D^2 \phi_1 - 2 \phi_1 - 4\beta_1 / 3b - i(2\Delta L + (D^2 \bar{T} + BD\bar{T} + M\bar{T}_x \beta_0) / 2B\beta_0 + 2(D\bar{T} - \bar{T}_{11}) / 3b) = 0 \quad \text{at } y = 1 \quad (27)$$

Then, from eq.(25) and conditions (26-27) we find the following solution:

$$\phi_1 = iR (c_0(y^5/120 - y^4/24) + e_1 y^3/6 + e_2 y^2/2) \quad (28)$$

where the constant  $e_2$  remains unknown and  $e_1$  is:

$$e_1 = -c_0 \Delta L / R - 2\alpha^2 s R^{-2} / 3b. \quad (29)$$

Finally we find the solubility condition:

$$\beta_1 = i \left( R(-b c_0/5 + a Pr/4 - Pr [b B + 2c_0 (B + 2)/8B]) \right)$$

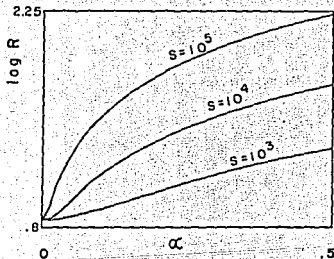


Fig.6 Log R vs.  $\alpha$ .  
Return flow  $Pr / B = 1$ ,  $\Delta L = 10$



$$- \alpha^2 s R^{-1}/3 + \Delta L (1 - 3b/2 + b^2/4) \quad (30)$$

Here,  $\Delta L = L_1 - L_2$  and we must remember that  $c_0$  depends on  $a$  and  $b$ . Note also that there is instability when  $\beta_1 > 0$  and stability when  $\beta_1 < 0$ .

For the Couette flow  $a = 1$  and  $b = 0$ . Then eq.(30) becomes:

$$\beta_1 = 1 ( R Pr/2B - \alpha^2 s R^{-1}/3 + \Delta L ) \quad (31)$$

whose critical Reynolds number is:

$$R_c = ( -\Delta L + ( \Delta L^2 + 2 Pr s \alpha^2/3B )^{1/2} ) / (Pr/B) \quad (32)$$

For the return flow  $a = 0$ ,  $b = 1$ . Thus eq.(30) becomes:

$$\beta_1 = 1 ( R ( 1/10 + Pr/4B ) - \alpha^2 s R^{-1}/3 - \Delta L/4 ) \quad (33)$$

whose critical Reynolds number is:

$$R_c = ( \Delta L + ( \Delta L^2 + 64 \alpha^2 s K/3 )^{1/2} ) / 8K \quad (34)$$

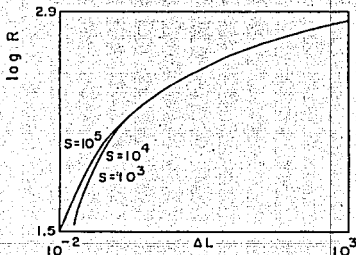


Fig.7 log R vs.  $\Delta L$ .  
Return flow  $\alpha = .1$ ,  $Pr / B = 1$ .

where

$$K = (1/10 + Pr/4B). \quad (35)$$

Note that the parameters  $Pr$  and  $B$  always appear as the quotient  $Pr/B$ . This will be used in the numerical analysis of our results.

### Results and Conclusions

The result obtained for the Couette flow is important because, as it has been shown [4], this must be stable for the Newtonian and viscoelastic fluids. The result of eq.(31) shows that the term corresponding to viscoelasticity can destabilize the system, in the same way as demonstrated in the isothermal case of a thin viscoelastic fluid layer under a surface shear stress [3]. Also, it has been shown in [3] that the Reynolds number does not have influence in the instability, as may be inferred from eq.(31). Moreover, we can observe that in the presence of a horizontal temperature gradient the Reynolds number may increase instability, as shown in eq.(31). The main difference with other works reported in the literature is that we admit

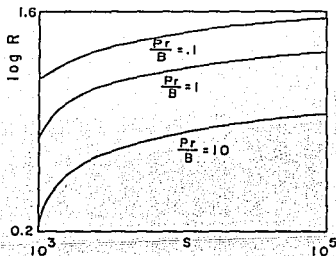


Fig.8  $\log R$  vs.  $s$ .  
Return flow  $\alpha = .1$ ,  $\Delta L = 10$

deformation of the free surface. Smith and Davis [5] also have shown, in the isothermal case, that for a Newtonian fluid layer with oscillating surface  $\beta_1 = 0$ , in the same approximation, in contrast to our results.

The results for the critical Reynolds numbers as function of the present parameters, in the case of the Couette flow, are shown in figs.1-4. Fig.1 shows the dependence of the Reynolds number on the Prandtl number, for fixed  $\Delta L$ , B and  $\alpha$ . Note that due to the approximation made at the beginning of this paper the values given to s are very large. This figure shows that the effect of increasing the Prandtl number or surface tension have in either case, a stabilizing effect. With respect to surface tension, this will be a general result, even for the return flow.

Fig.2 shows that an increase in wavenumber stabilizes the perturbation, for fixed Pr, B and  $\Delta L$ . This must be clear because  $\alpha$  only appears multiplying the surface tension parameter s.

In Fig.3 a graph is shown of R against the difference of relaxation and retardation times  $\Delta L$ , for fixed  $\alpha$ , Pr and B. We must stress that this difference is positive and that  $(L_2/L_1) < 1$ . The tendency of the critical curves to decrease for an increase of  $\Delta L$ , shows the destabilizing effect of viscoelasticity.

Fig.4 shows another way to appreciate the influence of surface tension on stability. Note that only the quotient Pr/B is important for a decrease in the stability area.

The results obtained for the return flow (the main flow is a cell with the size of the recipient) show that viscoelasticity may stabilize the system, even though the free surface oscillates. This effect is added to the stabilizing influence of surface tension against the unstable secondary vertical temperature gradient created by the fluid motion.

Thus, we can conclude that the stability of an Oldroyd's viscoelastic fluid depends in large measure on the velocity profile.

Curves for the critical Reynolds number against different parameters are shown in figs.5-8. Again, we have used large values for s, in agreement with the approximation made at the beginning.

In fig.5 we note that the influence of Pr on the Reynolds number is similar to that of fig.1, but here the flow is more stable for the same fixed

parameters.

The same can be said for fig.6 in comparison with fig.2. However, in this case the behaviour of the curves as  $\alpha$  increases is different from the Couette flow.

The striking difference in the stability behaviour may be appreciated in fig.7, where critical curves of  $R$  against  $\Delta L$  are shown. The critical curves increase with  $\Delta L$ , giving a wider stable area in comparison with the decrease in stable area of fig.3, for the same fixed parameters.

Fig.8 shows how surface tension stabilizes the perturbation similarly as in fig.4 for the Couette flow.

#### REFERENCES

- [1] M. K. Smith and S. H. Davis, *J. Fluids Mech.* 132, 119 (1983).
- [2] M. K. Smith and S. H. Davis, *J. Fluids Mech.* 132, 145 (1983).
- [3] L. A. Davalos-Orozco, To be submitted.
- [4] M. Renardy and Y. Renardy, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 22, 23 (1986).
- [5] M. K. Smith and S. H. Davis, *J. Fluids Mech.* 121, 187 (1982).

## ERRATA

h in eq. (1) is the thermal surface conductance.

It reads

It should read

In eq. (5)

$$- \Lambda_{mj} \frac{\partial u_j}{\partial x_m} - \Lambda_{im} \frac{\partial u_i}{\partial x_m}$$

$$- \Lambda_{mi} \frac{\partial u_j}{\partial x_m} - \Lambda_{jm} \frac{\partial u_i}{\partial x_m}$$

In eq. (9)  $\eta(x, y)$

$\eta(x, t)$ .

In eq. (14)  $Q = \frac{1}{2} M$

$Q = a \frac{1}{2} M$

In eq. (30)  $- Pr [b B + 2c_0 (B + 2)/8B]$

$- Pr [b B + 2c_0 (B + 2)]/8B$

In eq. (31)  $i(RPr/2B)$

$i(-RPr/2B)$

Eq. (32) must be:

$$R = \frac{B}{Pr} \left[ \Delta L \pm \left( \Delta L^2 - \frac{2}{3} \alpha^2 S \frac{Pr}{B} \right)^{1/2} \right], \text{ for one root: } \alpha_c^2 = \frac{3}{2} \frac{\Delta L^2 B}{S Pr}$$