

155
2y.



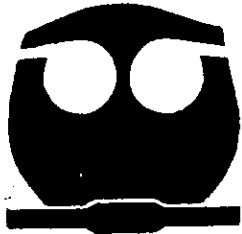
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE DESLIZAMIENTO EN MEZCLAS DE
POLIPROPILENO (PP) CON COPOLIMERO DE
ETILENO ACETATO DE VINILO (EVA)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
VERONICA SALAS PEREZ

263264



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. RODOLFO MORA VALLEJO
VOCAL: PROF. OCTAVIO MANERO BRITO
SECRETARIO: PROF. ALFREDO MACIEL CERDA
1er. SUPLENTE : PROF. MARIANO PEREZ CAMACHO
2o. SUPLENTE: PROF. MARCO ANTONIO URESTI M.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
U.N.A.M.**

ASESOR DEL TEMA:


I.Q. ALFREDO MACIEL CERDA

SUSTENTANTE :


VERONICA SALAS PEREZ

DEDICATORIAS

A Dios por permitirme dar este paso tan importante.

A mi Mamá: Por ser tu corazón una casa de puertas abiertas, gracias por ser mi gran amiga.

A mi Papá: Gracias por conducirme por el camino del bien y por tus sabios consejos.

Gracias por darme la herencia mas valiosa que un hijo puede recibir: mi formación profesional.

A mis hermanos: Clementina, José Luis, Patricia, Lucía, José de Jesús, Enrique. Por sus palabras de apoyo y su cariño.

A mi hermana Gaby: Porque eres de esas personas que lo dan todo sin pedir nada a cambio. Has sido un pilar muy importante en mi formación. Gracias.

A mis compañeros y amigos: Karina Avila, Marcela, Juan Carlos, Simón, Karina Monsalvo, Enrique, Carolina, Roger, Maribel, Paty, Bernardo, Ricardo, Gustavo, Toño, Celso, Norma. Por brindarme momentos inolvidables.

A Alfredo: Amigo no camines delante de mi porque temo no poder seguirte, no camines detrás de mi porque temo perderte. Camina siempre junto a mí (anónimo).

Gracias por tu invaluable amistad.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México
Por darme la oportunidad de emprender el camino hacia una vida profesional.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales
Por las facilidades prestadas para la realización de esta tesis.

Al Ing. Alfredo Maciel Cerda
Por la aportación de tan valiosos conocimientos y por su atinada dirección de tesis.

Al Dr. José Pérez González
Por sus conocimientos aportados para la realización de esta tesis.

Mi agradecimiento:

Al Ing. Ernesto Sánchez
Por su asistencia técnica en la realización del proceso de extrusión.

Al M. en C. José Guzmán Mendoza
Por su asistencia técnica en la realización de microscopía electrónica.

Al Sr. Eduardo Antonio Caballero
Por su asistencia técnica en el revelado e impresión de las fotos de microscopía.

Al Ing. Antonio Sánchez Solís y la Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez
Por sus comentarios en la realización de este trabajo.

Al Ing. Luis Mendoza González
Por el apoyo que me brindó en todo momento.

A las personas que colaboraron en la realización del trabajo de tesis
Antonio Luis Reyes, Celso Velázquez Infante.

INDICE

CAPITULO 1	
1.1 Objetivos.	1
1.2 Introducción.	2
CAPITULO 2	
2.1 Antecedentes.	4
2.2 Fluidos Newtonianos.	12
2.3 Fluidos No-Newtonianos.	15
2.3.1 Importancia de la no-linealidad.	18
CAPITULO 3	
3.1 Flujo capilar.	20
3.1.1 Consideraciones experimentales para determinar propiedades reológicas aparentes	23
3.1.2 Posibles errores y correcciones aplicables en un viscosímetro capilar.	25
3.2 Efecto de altura de barril y de fricción del pistón.	26
3.2.1 Caída de presión en los extremos o corrección de Bagley.	27
3.3 El perfil de velocidad en los dados.	28
3.4 Reómetros capilares.	29
3.4.1 Reómetros de capilar con motor de movimiento eléctrico.	34
3.5 Calentamiento viscoso.	35
CAPITULO 4	
4.1 Distorsión del extruido.	36
4.2 Fenómeno de deslizamiento	37
4.2.1 Modelado de flujos con deslizamiento	39
4.2.2 Deslizamiento en la pared del dado	41
CAPITULO 5	
5.1 Desarrollo experimental	
5.1.1 Extrusión	44

5.1.2 Reometría capilar	44
5.2 Microscopía electrónica de barrido	50
CAPITULO 6	
6.1 Resultados.	52
6.2 Análisis de resultados.	70
CONCLUSIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82

RESUMEN

Las condiciones de flujo en las operaciones de procesamiento de polímeros son muy importantes en la calidad del producto final. En los fluidos poliméricos se presentan desviaciones del comportamiento Newtoniano en función de la rapidez de deformación. Una de estas desviaciones se presenta cuando el fluido se somete a un esfuerzo de corte dentro de un capilar, por lo que las moléculas poliméricas cercanas a la pared tienen una velocidad diferente de cero, con lo que rompen con las condiciones de frontera de un fluido Newtoniano.

Este comportamiento llamado deslizamiento ha sido objeto de estudio desde principios de siglo. En 1931 Mooney propuso el método de cálculo para el deslizamiento que es más frecuentemente empleado. En este trabajo se emplea este método de cálculo, el cual implica experimentalmente obtener la curva de flujo para un material empleando al menos tres capilares de diámetro diferente con la misma relación longitud a diámetro. Si existe deslizamiento en el material, la curva de flujo del capilar de mayor diámetro presenta un esfuerzo más grande que los capilares de menor diámetro, lo cual es utilizado para construir una gráfica de rapidez de corte contra el inverso del radio del capilar, para calcular el valor de la velocidad de deslizamiento. Los experimentos realizados muestran la existencia de deslizamiento en las mezclas de PP/EVA y se observa un incremento con la temperatura de prueba y con la concentración de EVA.

La microscopía electrónica de barrido muestra la distribución de microdominios y la formación de una capa exterior que rodea al extruido envolviéndolo. Por lo que se considera que esta capa de PP se forma durante el flujo y contribuye al deslizamiento.

INTRODUCCION

La industria de polímeros representa un sector importante en la producción de materiales. Estos materiales deben tener determinadas características según el empleo al que estén destinados. Para obtener tales características, la operación de procesamiento de plásticos en la cual se les da forma, deben ser de corto tiempo, bajo consumo de energía y debe cumplir con la calidad requerida, además de las pruebas que se les hagan a los materiales que son de crucial importancia para obtener productos de alta calidad. La expresión más obvia de calidad es la apariencia de la superficie, la más crítica es la existencia de defectos en la estructura del producto, y la más compleja es la anisotropía de orden en el moldeo, la cual da diferentes propiedades en diferentes direcciones, diferentes zonas o partes y aún en capas del mismo moldeo. Para la mayoría de las aplicaciones se requiere de una superficie ligeramente pulida, ausencia de defectos y tan isotrópico como sea posible, sin embargo no siempre esto es posible. Los orígenes de estos defectos de apariencia son diversos y una gran cantidad de ellos atribuibles a problemas de flujo durante el proceso de producción.

Las distorsiones que se presentan en el fundido es un factor que limita la rapidez de producción en ciertos procesos de soplado de películas y de extrusión de algunos polímeros. La naturaleza específica de este fenómeno varía considerablemente de un polímero a otro. La distorsión del extruido toma forma mas o menos regular. La distorsión helicoidal toma algunas veces la apariencia de rosca de tornillo. Este es un tipo de distorsión del fundido llamado "palmera", que ocurre con elastómeros cargados y aluminio.

Algunas de las pruebas a las que son sometidos las materias o productos se basan en propiedades mecánicas, morfológicas, calorimétricas y reológicas.

El fenómeno de deslizamiento es una propiedad reológica de gran interés ya que permite un aumento en la producción, ahorro de energía necesaria para mover equipos etc.

La mayoría de análisis experimentales y teóricos en el deslizamiento, formulan el fenómeno como una consecuencia de la alineación y orientación de las moléculas del polímero que forman una capa delgada en la pared, o bien formulan al deslizamiento como que la no adhesión a la pared del polímero fundido. Este fenómeno únicamente se presenta en fluidos no-Newtonianos.

En el presente trabajo se realiza un estudio de deslizamiento en la mezcla de polipropileno con copolímero de etileno-acetato de vinilo.

La técnica más común para observar este fenómeno es la reometría capilar que permite generar flujos de corte y que proporciona una medida de los esfuerzos generados y las deformaciones o razones de deformación que sufre el fluido.

Existen diversos tipos de reómetros, y para este trabajo se utilizó un reómetro de barril modelo 3210 marca Instron, en el cual se obtuvieron las curvas de esfuerzo-deformación.

Al analizar los resultados observamos que en todas las mezclas y en el componente puro que se analizó, si encontramos deslizamiento.

El estudio de este fenómeno se complementó con la técnica de microscopía electrónica de barrido para observar como se comportaba el polímero al presentarse el deslizamiento.

CAPITULO 2

2.1 ANTECEDENTES

Reología

El término reología⁽¹⁾ significa el estudio del flujo y la deformación de la materia y fue inventado por el prof. Bingham del College Lafayette, Indiana. Esta definición fue aceptada en 1929 cuando la sociedad americana de reología fue fundada. En esta primera reunión se mostraron trabajos sobre el comportamiento y propiedades de materiales altamente diferentes como asfalto, lubricantes, pinturas, plásticos y hules; los cuales dan una idea de alcance del término y también de las numerosas disciplinas científicas que están envueltas. En nuestros días el alcance es aún mayor. Se han realizado significantes avances en biorreología, en reología de polímeros y en reología de suspensiones. Actualmente se ha dado un gran aprecio de la importancia a la reología en la industria del procesamiento químico.

Perspectiva histórica.

En 1678, Robert Hooke desarrolló su “verdadera teoría de elasticidad”. Él propuso que “la potencia de un resorte es la misma proporción que la tensión aplicada, por ejemplo, si doblas la tensión, doblas la extensión. Esta es la premisa básica de la elasticidad clásica donde consideran una deformación infinitesimal.

Al otro extremo del espectro, Isaac Newton, dio atención a los líquidos y en su libro “principia” publicado en 1687 aparece la siguiente hipótesis asociada con el flujo estacionario de corte simple, mostrado en la figura (1). “La resistencia debido a la falta de deslizamiento de las paredes de un líquido es proporcional a la velocidad

a la que las paredes del líquido son separadas una de otra, como se muestra en la figura (1).

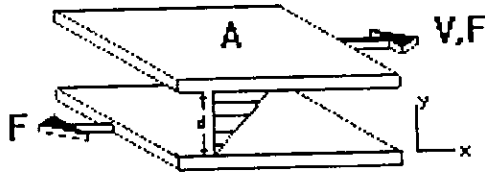


Fig. (1).- Muestra dos placas paralelas, cada una de área A , el espacio entre $y=0$ y $y=d$, está lleno de un líquido sometido a esfuerzo de corte. El plano superior se mueve con una velocidad relativa V y la longitud de las flechas entre los planos, son proporcionales a la velocidad local V_x , en el líquido.

Deformación.- Es la medida cuantitativa de la extensión que nos indica cuanto puede ser deformado un material. La deformación implica un cambio de forma⁽²⁾.

Se puede mover un objeto sin deformarlo.

La rotación sin deformación se muestra en la figura (2):

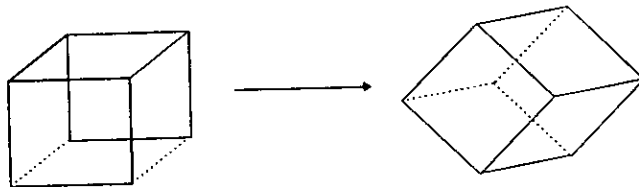


Fig.(2).- Rotación sin deformación.

Si alargamos el material para observar su firmeza lo estamos deformando figura (3).

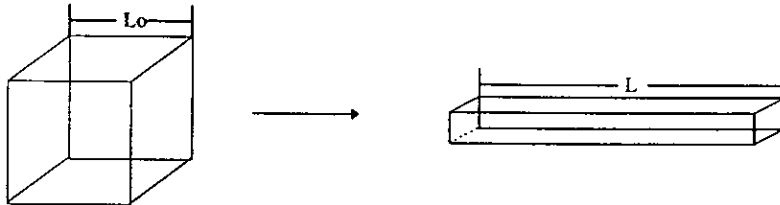


Fig. (3).- Deformación de un material por tensión.

Existen diferentes formas para definir cuantitativamente la deformación. El cambio en longitud se puede tomar como una medida de deformación y se representa por la siguiente expresión:

$$\text{Deformación} = L - L_0 \quad (1)$$

Para explicar la deformación que se lleva a cabo en cada elemento, zona o tiempo usamos la ecuación siguiente:

$$\text{Deformación} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{L}{L_0} - 1 \quad \text{Deformación de Cauchy} \quad (2)$$

Otra cantidad que es cero cuando el material no es alargado ($L=L_0$) es la deformación de Hencky y se define como:

$$\epsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad (3)$$

Otro tipo de deformación importante en Reología es la de corte simple figura (4)



Fig. (4).- Deformación de corte simple en un sólido.

Este tipo de deformación es generada cuando un material ocupa el hueco entre dos platos paralelos planos y el plato superior se desplaza linealmente una distancia X_w .

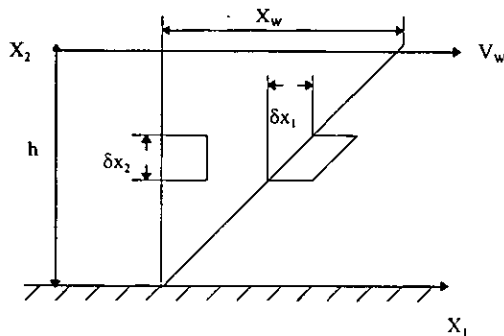


Fig. (5).- Esfuerzo cortante entre platos paralelos.

Si este no se desliza en la superficie de los platos y si la inercia puede ser despreciable, cada elemento del material estará sujeto a la misma deformación local.

Una medida cuantitativa de esta deformación es la deformación de corte $\dot{\gamma}$.

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_2} \quad (4)$$

∂x_2 = Altura del elemento del material

∂x_1 = Desplazamiento de la superficie superior del elemento en la dirección x_1 relativa a la superficie inferior. Puesto que la deformación es uniforme, el esfuerzo es independiente del tamaño del elemento y puede relacionarse por las cantidades h y X_w de la siguiente forma:

$$\dot{\gamma} = \frac{X_w}{h} \quad \text{Deformación} \quad (5)$$

Para el estudio de fluidos, con frecuencia exponemos al material a un esfuerzo de corte continuo a una rapidez constante. Este puede ser acompañado por el movimiento del plato superior de la figura (5) a una velocidad constante, V_w , en la dirección x_1 . La velocidad del fluido en cualquier punto está dada por :

$$V_1 = \frac{x_2}{h} V_w \quad (6)$$

Este flujo es llamado de corte estacionario simple y la rapidez de corte local está definida como:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dV_1}{dx_2} \quad (7)$$

La rapidez de corte tiene unidades de s^{-1} y puede relacionarse con las cantidades h y V_w de la siguiente forma:

$$\dot{\gamma} = \frac{V_w}{h} \quad \text{Rapidez de deformación} \quad (8)$$

Comúnmente el esfuerzo se define como fuerza por unidad de área en (N/m^2) o (Pa).

En reología, para describir el estado de esfuerzo en las cercanías de un punto en el material, hay que especificar nueve cantidades.

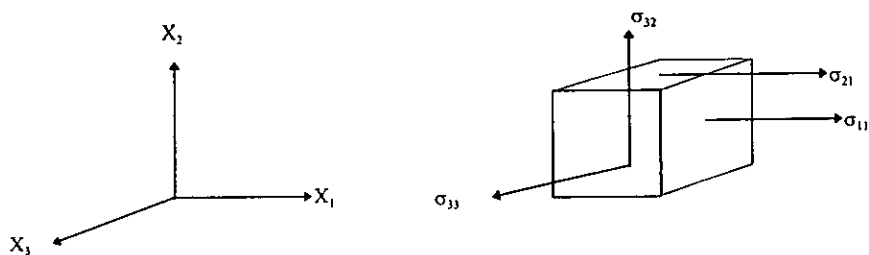


Fig. (6).- Estado de esfuerzos en un punto de un material.

Hay dos tipos de esfuerzos que actúan en este elemento.

ESFUERZO NORMAL.- que actúa en dirección perpendicular a la cara.

ESFUERZO DE CORTE.- actúa en dirección paralela a la cara. Así, en cualquier instante, los esfuerzos actúan en tres direcciones de las caras en tres planos perpendiculares, lo que resulta en nueve componentes de esfuerzo.

Hay una notación que ocupa el símbolo σ_{ij} para referirse a estas nueve componentes.

σ_i se refiere a la cara en la que actúa la fuerza

σ_j se refiere a la dirección de la fuerza

Para completar la definición de esfuerzo se necesita establecer un signo de convención. El esfuerzo es positivo cuando actúa en dirección positiva del eje de coordenadas indicado por el segundo subíndice y sobre la cara del elemento teniendo el valor más largo de x_i , donde i es el primer subíndice. Así todas las componentes de esfuerzo presentado en la figura (6) son positivas cuando actúan en la dirección de sus respectivas flechas. Además, notamos que los esfuerzos normales son positivos cuando tienden a alargar el elemento (esfuerzo de tensión) y negativo cuando tiende a comprimirse el material (esfuerzo de compresión).

Es costumbre escribir los componentes de esfuerzo en forma matricial como sigue:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (9)$$

para cualquier valor de i y j .

El principio de conservación de momentum angular, una de las leyes básicas de mecánica, puede ser usado para probar que la matriz de esfuerzos es simétrica:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

En términos de esfuerzos en un punto en el material, podemos decir que una cantidad tal como σ_{11} no tiene significado reológico, mientras que $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ lo tiene, ya que representa la primera diferencia de esfuerzos normales. Para recordarlo, es costumbre usar en lugar del esfuerzo total actual σ_{ij} , otra cantidad llamada "Esfuerzo viscoso o "Esfuerzo extra τ_{ij} ", lo cual difiere del esfuerzo por un esfuerzo arbitrario isotrópico. Un esfuerzo isotrópico es en el cual no hay componentes de corte y en el cual tres componentes normales son iguales tal como se presenta:

$$\begin{bmatrix} \pi & 0 & 0 \\ 0 & \pi & 0 \\ 0 & 0 & \pi \end{bmatrix} \quad (10)$$

Así, el esfuerzo extra está definido para permitir una contribución anisotrópica del esfuerzo total.

$$\sigma_{ij} = \tau_{ij} + \pi \delta_{ij} \quad (11)$$

$$\delta_{ij} = 1 \text{ cuando } i=j$$

$$\delta_{ij} = 0 \text{ cuando } i \neq j$$

Además π no está especificada, π_{11} no tiene significado absoluto, pero notamos que:

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \tau_{11} - \tau_{22} \quad (12)$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \tau_{22} - \tau_{33} \quad (13)$$

$$\sigma_{12} = \tau_{12} \quad (14)$$

$$\sigma_{13} = \tau_{13} \quad (15)$$

$$\sigma_{23} = \tau_{23} \quad (16)$$

Así los esfuerzos de corte y las diferencias de esfuerzo normal no son afectadas por el uso del esfuerzo extra en lugar del esfuerzo total, así que arbitrariamente π no introduce alguna incertidumbre en los valores de estas cantidades.

2.2 FLUIDOS NEWTONIANOS

La falta de desplazamiento es lo que llamamos viscosidad, la cual es una propiedad fundamental de un fluido. Esta se define como la razón de esfuerzo de corte entre la rapidez de corte en un flujo de corte simple:

$$\eta = \frac{\tau_{21}}{\dot{\gamma}} \quad (17)$$

La viscosidad es sinónimo de fricción interna, es una medida de la resistencia a fluir. La fuerza por unidad de área requerida para producir el movimiento es F/A y se denota por σ y es proporcional al gradiente de velocidad (o rapidez de corte) u/d , por ejemplo si duplicamos la fuerza, duplicamos el gradiente de velocidad. La constante de proporcionalidad η se llama coeficiente de viscosidad.

$$\sigma = \eta(u/d) \quad (18)$$

NOTA:

Es usual utilizar $\dot{\gamma}$ para la rapidez de corte u/d .

Entre los líquidos comunes que obedecen el postulado de Newton para fluidos, podemos encontrar la glicerina y el agua. A este tipo de fluidos se les conoce

como Newtonianos. Para la glicerina, la viscosidad en S.I. es del orden de $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, mientras que la viscosidad del agua es de aproximadamente $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, lo que significa que es mil veces menos viscoso.

Aunque Newton introdujo sus ideas en 1687, no fué sino hasta el siglo XIX que Navier y Stokes independientemente desarrollaron una teoría en tres dimensiones para lo que ahora se llama un líquido viscoso Newtoniano. Las ecuaciones que describen esos fluidos son llamadas de Navier-Stokes.

Un esfuerzo cortante como el que se ilustra en la figura (1) trae como consecuencia un flujo. En el caso de un líquido newtoniano, el flujo se presenta mientras se aplique el esfuerzo. En contraste, para un sólido Hookeano un esfuerzo de corte σ aplicado a la superficie $y=d$ da como resultado una deformación instantánea como se muestra en la figura (7). Una vez que se alcanza el estado deformado no hay movimiento posterior, pero el estado deformado persiste mientras el esfuerzo sea aplicado.

El ángulo γ se llama deformación y la ecuación constitutiva correspondiente es:

$$\sigma = G\gamma \quad (19)$$

donde G es el módulo de rigidez.

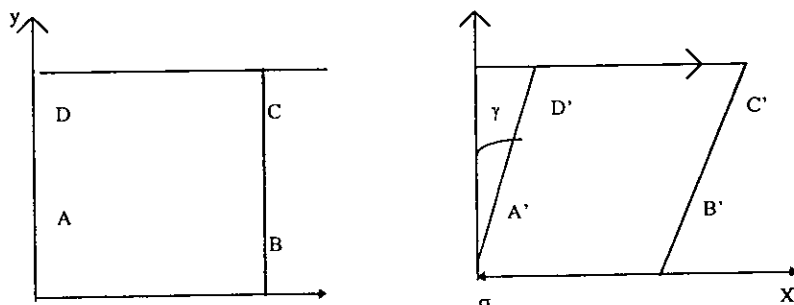


Fig. (7).- El resultado de la aplicación de un esfuerzo de corte σ a un bloque de sólido Hookeano. Con la aplicación del esfuerzo la sección del material ABCD se deforma para dar A', B', C', D'.

Para un líquido de una fase conteniendo componentes de bajo peso molecular, la viscosidad es independiente de la rapidez de corte y depende solamente de la temperatura y presión.

$$\eta = \eta(T, P) \quad (20)$$

La viscosidad de un líquido newtoniano es constante porque no depende de la variable dinámica independiente $\dot{\gamma}$.

La relación general entre esfuerzo y gradiente de velocidad para materiales semejantes está dada por:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\partial V_i}{\partial X_j} + \frac{\partial V_j}{\partial X_i} \right) \quad (21)$$

La cantidad entre paréntesis es llamada rapidez de deformación. La ecuación anterior es una "ecuación reológica" de estado o ecuación constitutiva. Un material que obedezca esta ecuación constitutiva es llamado "Fluido Newtoniano".

Durante dos siglos el análisis de materiales se satisfacía con la ley de Hooke para sólidos y la ley de Newton para líquidos. En el caso de algunos líquidos comunes la gente probablemente consideró que esta era una ley universal, como las otras más famosas de la gravitación y el movimiento. Fue en el siglo diecinueve que los científicos empezaron a tener dudas ⁽³⁾. En 1835 Wilhelm Weber lleva a cabo experimentos en hilos de seda y encontró que no eran perfectamente elásticos. "Una carga longitudinal" escribieron "produjo una extensión inmediata, esto es seguido por un alargamiento con el tiempo". Al eliminar la carga se da una contracción inmediata seguida por un posterior decremento gradual en longitud, hasta que se alcanza la longitud original". Aquí tenemos un material aparentemente sólido cuyo comportamiento no se puede describir por la ley de Hooke por sí solo. Hay elementos de flujo en el patrón de deformación descrito, el cual es claramente

posible de asociar con una respuesta característica de los líquidos. Introduciremos posteriormente el término “viscoelasticidad” para describir tal comportamiento.

En 1867 James Clark Maxwell escribió un artículo llamado “ On the dynamical theory of gases” en la enciclopedia británica, en el cual proponía un modelo matemático para un fluido que posee algunas propiedades elásticas.

La definición de reología ya dada anteriormente, puede permitir un estudio de toda la materia, incluyendo los extremos clásicos del sólido elástico Hookeano y el líquido viscoso de Newton. Sin embargo, estos extremos clásicos son generalmente vistos como fuera de los alcances de la reología. Como por ejemplo, la mecánica de fluidos Newtonianos basados en la ecuación de Navier-Stokes no es considerada como rama de la reología y tampoco es una teoría clásica de elasticidad.

Regresando a la perspectiva histórica, observamos que las primeras décadas del siglo XX se encontraron solamente estudios ocasionales de interés reológico y en términos generales no es sino hasta la segunda guerra mundial que la reología emerge con la fuerza suficiente para ser considerada.

2.3 FENOMENO No-NEWTONIANO

Las emulsiones, suspensiones de sólidos, soluciones de polímeros, son fluidos no-Newtonianos. La viscosidad depende de la naturaleza o es función de cada material.

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (22)$$

Incrementar la complejidad de la estructura de estos líquidos hace posible que la viscosidad varíe con la rapidez de corte y por lo tanto este cambio en estructura resulta en un cambio de viscosidad.

Si la viscosidad disminuye cuando la rapidez de corte se incrementa, el fluido es llamado "Pseudoplástico" y este tipo de comportamiento es el que se observa con mayor frecuencia.

Si la viscosidad se incrementa cuando la rapidez de corte se incrementa se dice que el fluido es "Dilatante". Un líquido para el cual solo la función de viscosidad proporciona una caracterización reológica completa es llamado generalmente "fluido newtoniano".

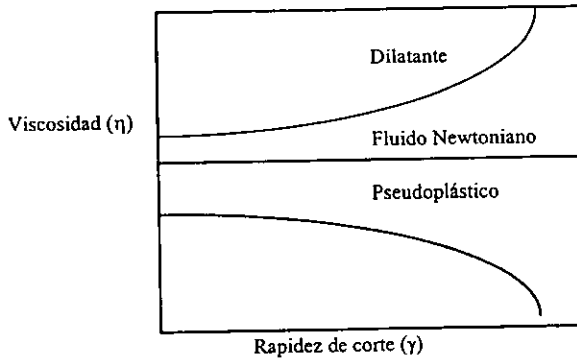


Fig. (8).- Fluidos no Newtonianos.

Los líquidos no-Newtonianos generalmente no solamente exhiben una viscosidad dependiente de la rapidez de corte. Algunos otros presentan los siguientes fenómenos:

- 1.- Plasticidad
- 2.- Estructura dependiente del tiempo
- 3.- Viscoelasticidad

La plasticidad es un fenómeno que exhibe un material cuando es capaz de resistir una cantidad de esfuerzo " un campo de esfuerzos", sin fluir. Por encima de este campo de esfuerzos, el material se deforma continuamente como un fluido.

Si sometemos un material plástico a una deformación de corte simple empleando un intervalo de rapidezces de corte, encontramos que conforme la rapidez de corte $\dot{\gamma}$, se aproxima a cero, el esfuerzo de corte τ_{21} , se aproxima a un valor finito límite, el cual es el campo de esfuerzos. Este comportamiento se presenta en la figura (9) y se compara con el comportamiento Newtoniano y Pseudoplástico.

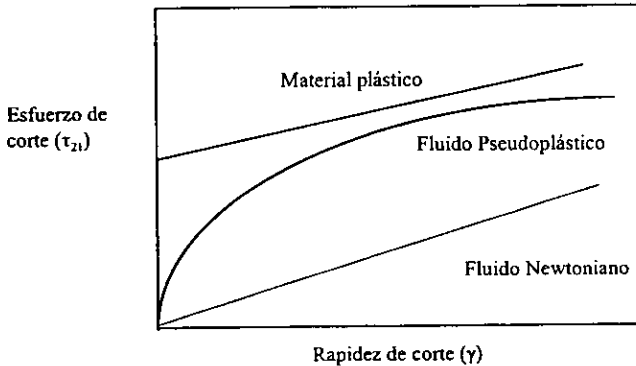


Fig. (9).- Fluidos pseudoplásticos.

Si el ajuste de la estructura de un fluido por cambios en la rapidez de corte requieren de una cantidad de tiempo significativa, encontramos que la medida de la viscosidad en un experimento de corte simple varía no solamente con la rapidez de corte sino también con el tiempo.

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, t) \quad (23)$$

2.3.1 Importancia de la no-linealidad.

Anteriormente hemos considerado el comportamiento elástico y el comportamiento viscoso en términos de las leyes de Hooke y Newton. Estas son leyes lineales que asumen una proporcionalidad directa entre esfuerzo y deformación o rapidez de deformación, a cualquier esfuerzo. Además, por implicación, el comportamiento viscoso ha sido considerado lineal. Realmente el intervalo de esfuerzo sobre el cual los materiales se comportan linealmente es bajo. En otras palabras, las propiedades de los materiales tales como módulo de rigidez y viscosidad pueden cambiar con el esfuerzo aplicado, y en términos generales el esfuerzo debe ser alto. El cambio puede ocurrir ya sea instantáneamente o en un periodo largo de tiempo y puede aparecer ya sea en un incremento o en un decremento de las propiedades del material.

Un ejemplo común de no linealidad se conoce como adelgazamiento, el cual es una reducción de la viscosidad con el incremento de la rapidez de corte en flujo estacionario. La pasta de dientes la cual permanece aparentemente sin movimiento en las cuerdas del cepillo, es fácilmente obligada a salir del tubo de la pasta. Este es un ejemplo casero de adelgazamiento. Los cambios en la viscosidad ocurren en la pasta siempre instantáneamente. Un ejemplo de adelgazamiento que no ocurre instantáneamente lo podemos ver en las pinturas de goteo para un observador equipado con una brocha, la recuperación lenta de la viscosidad es particularmente notable. El término especial de adelgazamiento de corte dependiente del tiempo seguido por recuperación de la viscosidad se llama tixotropía y las pinturas sin goteo pueden describirse como tixotrópicas. El adelgazamiento de corte es justamente una manifestación de comportamiento no lineal, aunque pueden citarse muchos otros. Es difícil lograr más avances en el entendimiento de la reología sin una apreciación de la importancia general de la no-linealidad.

Si la viscosidad disminuye con el tiempo, el material se conoce como Tixotrópico. Si la viscosidad incrementa con el tiempo es llamado Reopéctico como se muestra en la figura (10).

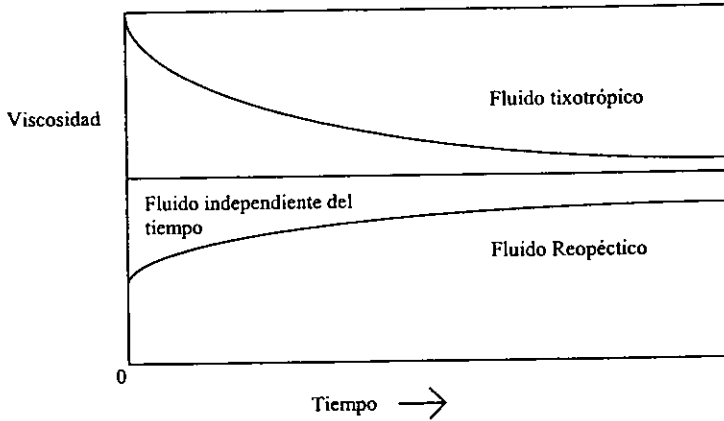


Fig. (10).- Fluidos tixotrópicos y reopécticos.

En materiales tixotrópicos y reopécticos, la estructura y por lo tanto la viscosidad dependen del esfuerzo ocurrido en el pasado, pero en materiales viscoelásticos, el material tiene memoria direccional de deformaciones pasadas.

CAPITULO 3

3.1 FLUJO CAPILAR

En el estudio de polímeros fundidos los reómetros capilares, son usados principalmente para medir la viscosidad a altas rapidezces de corte.

El flujo capilar es un ejemplo de un flujo parcialmente controlable. Lejos de la entrada donde el flujo está totalmente desarrollado, las líneas de flujo son siempre paralelas al eje del tubo, pero el perfil de velocidad depende de la naturaleza reológica del fluido.

La interpretación de datos de reometría capilar usando la ecuación de Poiseuille nos lleva a una determinación de viscosidad aparente. Existen una serie de correcciones para obtener una viscosidad real pero de ellas se recomienda con mayor frecuencia la de efectos de extremo de Bagley.

A partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille llegamos a la fórmula que se emplea para los cálculos de la rapidez de corte⁽⁴⁾:

$$\tau_w = \eta \dot{\gamma}_w \quad (26)$$

en donde

$$\tau_w = \frac{\Delta P R_C}{L} \frac{R_C}{2} \quad (27)$$

donde

R_C = Radio del capilar

$$\dot{\gamma} = \frac{4 Q_C}{\pi R_C^3} \quad (28)$$

Q_C = Flujo en el capilar

Como el gasto másico es el mismo en el barril y en el capilar entonces:

$$W_b = W_c \quad (29)$$

[Como el fluido es incompresible a temperatura constante, el flujo volumétrico en el barril y en el capilar son los mismos:

$$Q_b = Q_c \quad (30)$$

$$Q_b = V_{\text{ébolo}} * A_{\text{ébolo}} \quad (31)$$

$$Q_c = V_c * A_{\text{capilar}} \quad (32)$$

$$V_c = V_{\text{ébolo}} * A_{\text{ébolo}} / A_{\text{capilar}} \quad (33)$$

Para obtener la rapidez de corte:

$$A_{\text{capilar}} = \pi R_c^2 \quad (34)$$

$$Q_c = V_c * R_c^2 * \pi \quad (35)$$

$$\gamma_{sp} = \frac{4V_c * \pi R_c^2}{\pi R_c^3} = \frac{4V_c}{R_c} \quad (36)$$

Por lo tanto la rapidez de corte y esfuerzo de corte aparentes en el flujo capilar, son las siguientes:

$$\begin{array}{l} \text{Rapidez de corte aparente} \\ \text{en la pared} \end{array} \quad \dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (s^{-1}) \quad (37)$$

$$\begin{array}{l} \text{Esfuerzo de corte aparente} \end{array} \quad \sigma_s = \frac{(P_1 - P_0)R}{2L} \quad N/m^2 \quad (38)$$

con lo que se obtiene la viscosidad aparente

$$\eta = \frac{\sigma_s}{\dot{\gamma}} \quad (39)$$

donde

P_1 = caída de presión a lo largo del dado

P_0 = caída de presión a través de un dado de orificio (un dado con $L/R \ll 1$) del mismo diámetro y de la misma rapidez de flujo.

Es además recomendado que la longitud del dado usado en tales determinaciones tenga una relación de L/R entre 20 y 50 y preferentemente 32.

3.1.1 Consideraciones experimentales para determinar propiedades reológicas aparentes por flujo capilar.

La determinación precisa de propiedades reológicas de polímeros fundidos solo es posible de obtener en condiciones limitadas, lo que lleva a buscar diferentes métodos de medición.

Los criterios que estos métodos deben reunir son:

- a) Cubrir el intervalo de rapidez de deformación de interés para un proceso práctico generalmente hasta 1000s^{-1} .
- b) La propiedad elegida debe ser posible de medir con buena reproducibilidad, es decir el porcentaje de dispersión de los datos respecto a la media al repetir el experimento de más de un 5%.
- c) Debe ser posible usar muestras pequeñas aproximadamente de 100gr. y de ser posible de menor cantidad.

Seleccionando un equipo apropiado es posible medir esfuerzos de corte en el intervalo de $10^3 - 10^6$ Pa y rapidez de corte en el intervalo de 0.001 a 500000 s^{-1} .

Existen dos formas de operación posibles para determinar propiedades reológicas por reometría capilar:

Una es mediante presión controlada con uso de un peso muerto o presión de gas, lo que requiere de una medida del flujo volumétrico. La otra forma de operación requiere de un desplazamiento controlado de volumen y en este caso es necesario medir la presión figura (11).

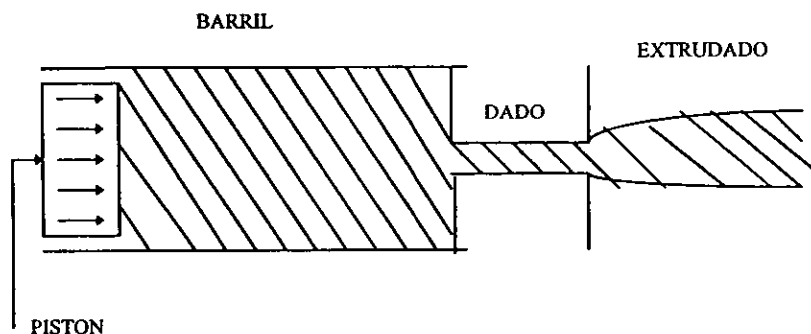


Fig. (11).- Esquema de un reómetro de capilar y del extruido.

Lo que en estas condiciones requerimos medir es la relación entre la rapidez de flujo y la caída de presión a través del dado, y debido a que pueden existir caídas de presión asociadas con el flujo en el barril de extrusión y más particularmente pérdidas por fricción entre el pistón y la pared del barril, es altamente deseable hacer las medidas de presión directamente en el fundido, justo encima del dado en lugar de tomar la caída de presión a partir de la fuerza requerida para empujar el pistón.

El tamaño del barril se determina por tres factores:

- a) La cantidad de polímero necesaria.
- b) El tiempo necesario para alcanzar la temperatura de equilibrio en el polímero, especialmente cuando este está sujeto a degradación.
- c) Incremento en el tamaño por tolerancia de ingeniería.

En general los dados con radios entre 0.25 y 2 mm han mostrado ser los más convenientes. Desafortunadamente los recipientes grandes requieren de grandes tiempos de calentamiento y grandes cargas y este factor limita el tamaño apropiado para las determinaciones en el laboratorio, por ejemplo, un barril con un diámetro de 20mm puede requerir de 15 min para alcanzar el equilibrio térmico y requiere una

carga de 50gr. En este tamaño de reómetro, es conveniente colocar un transductor de caída de presión en el fundido cercano al dado.

3.1.2 Posibles errores y correcciones aplicables en un viscosímetro capilar.

Las principales fuentes de error al medir altas viscosidades por flujo capilar incluyen :

- Pérdidas por fricción y por columna del polímero del fundido.
- Caída de presión por efectos de extremos (Corrección de Bagley).
- Perfil de velocidad no parabólico (corrección de Rabinowitsch).
- Deslizamiento en la pared del capilar
- Influencia de la presión en la viscosidad
- Influencia de la presión en el volumen
- Influencia de generación de calor
- Influencia de la descompresión en la temperatura.
- Modificación del material debido al trabajo en el capilar

Van Wazer⁽⁵⁾ enlista adicionales fuentes de error que se observan en fluidos de baja viscosidad en flujo capilar.

Las primeras dos correcciones son las mas recomendadas.

Las otras, particularmente las que se deben a la presión y la generación de calor pueden ser grandes pero en cierto grado mutuamente se cancelan.

Además estas otras correcciones son también una característica de la mayoría de los flujos plásticos, ciertamente debe uno tenerlos en consideración, pero en cálculos de ingeniería podemos ignorarlos y anticipar que sus efectos ya están incluidos en los datos usados.

3.2 EFECTO DE ALTURA DE BARRIL Y DE FRICCIÓN DEL PISTÓN.

El efecto de la columna de polímero fundido del barril es descrito por Charley⁽⁶⁾ y se deriva del hecho de que un reómetro de capilar es considerado como dos capilares en serie figura (12) y que durante una prueba, la longitud efectiva del barril (L) cambia de tal forma que no solamente hay una corrección por flujo en la columna, sino que esta corrección no es constante.

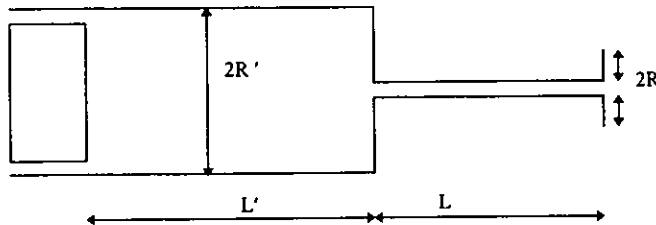


Fig. (12)

Este efecto que puede ser particularmente grande con polímeros fundidos altamente pseudoplásticos, generalmente se evita insertando un transductor de presión justo encima del dado capilar. Si esto no es posible, las determinaciones pueden hacerse con límites preestablecidos de la altura del pistón, cuando los efectos de extremo medidos incluyan pérdidas por fricción y por la columna de fundido.

La fricción del pistón con el barril puede representar una fuente de error si la medición de la presión se obtiene a partir de la carga en el pistón. Esta fricción puede ser eliminada sustituyendo el pistón por una presión de gas que genere la extrusión pero entonces las presiones disponibles están limitadas aproximadamente a 2×10^7

N/m^2 (200 atm). Se puede hacer una primera corrección por fricción en el pistón realizando corridas sin colocar el dado, pero esto no considera que la fricción sea una función de la presión dentro de la cámara. La solución conveniente más práctica, que se recomienda particularmente, es la medida de la presión en el fundido justo arriba del dado capilar.

Los efectos de la altura del pistón y de la fricción son especialmente significativos cuando se hacen medidas de flujo de capilares de muy baja relación de L/R .

3.2.1 Caída de presión en los extremos o corrección de Bagley⁽⁷⁾.

Bagley observó que una gráfica de caída de presión contra la relación L/D del dado a una rapidez de corte fija, da una línea recta con una intersección tal, que el esfuerzo de corte en el flujo capilar es más correctamente $\tau_s = R/2(dP/dl)$ figura (13). El gradiente de presión debe ser determinada usando datos de diferentes longitudes, aunque esto requiere una extensa experimentación. En la práctica puede ser correcto usar solamente dos dados. La mayor sensibilidad se obtiene combinando un dado largo ($L/R=32$) con un orificio ($L/R=0$) tal que:

$$\frac{dP}{dl} = \frac{1}{2} \left(\frac{Pl - Po}{L - Lo} \right) = \tau_s = \frac{(Pl - Po)R}{2L} \quad (24)$$

donde

τ_s = Esfuerzo de corte aparente en la pared

Pl = Caída de presión a través de un capilar largo

Po = Caída de presión en el orificio.

L = Largo del capilar

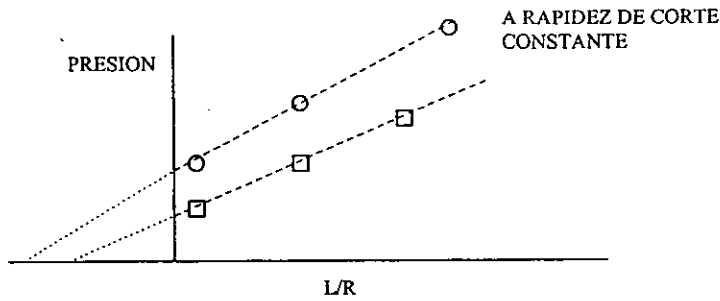


Fig. (13)

Algunos experimentos presentan no linealidades en la gráfica de Bagley cercano a $L/R=0$ aunque los valores medidos de P_0 pocas veces ha sido mayor al 20% del valor extrapolado a $L/R=0$. Cuando las diferencias son grandes, normalmente indican cambios estructurales como resultado del flujo o puede indicar que se presenta alguna otra fuente de error. Debido a que la caída de presión en el capilar largo es comúnmente 10 veces el del orificio, el error potencial en el esfuerzo de corte de esa linealidad no excede el 2% lo cual no es suficiente para desechar el uso de un dado de orificio para esta corrección. Además el uso de diferencias grandes de L/D en los dos dados puede mejorar la reproducibilidad de las medidas de rapidez de corte, debido a que el error acumulado (comúnmente 2%) en la caída de presión se reduce.

3.3 EL PERFIL DE VELOCIDAD EN LOS DADOS

Esta corrección se hace debido a que en polímeros pseudoplásticos la relación entre la rapidez de corte y el esfuerzo de corte no es lineal. Esta corrección, usualmente atribuida a Rabinowitsch se expresa simplemente en la forma:

$$\text{Rapidez de corte} \quad \dot{\gamma}_{real} = \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \left(\frac{4Q}{\pi R^3} \right) \quad (25)$$

real en la pared

Donde n es la potencia en la relación de esfuerzo de corte proporcional a la (rapidez de corte)ⁿ a una rapidez de corte dada. La magnitud del término $\frac{3n+1}{4n}$ varía desde 1 hasta infinito dependiendo de que n vaya de 1 a 0, pero en la práctica el error en viscosidad a cualquier rapidez de corte, si se ignora la corrección, tiene un valor máximo de 15% cuando $n = 0.23$.

Antes de decidir si es apropiado hacer esta corrección, es deseable considerar el uso que se dará a los resultados.

- a) Cuando los datos van a ser usados para propósitos comparativos, el aplicar la corrección no altera la comparabilidad de los datos.
- b) Donde los datos son usados en ingeniería para calcular gradientes de presión en diferentes canales geométricos, que pueden representar un máximo error en el gradiente de presión, lo cual ocurre cuando los datos se trasladan de un capilar a una geometría de dado de canal, por lo que toman la forma $\frac{4}{3} [(1+2n) / (1+3n)^n]$ y con un valor máximo alrededor de 3%, lo cual está dentro de la precisión de otras medidas.
- c) Cuando los datos son usados para la predicción de otras propiedades.

3.2 REOMETROS CAPILARES

Uno de los métodos para determinar propiedades reológicas de materiales puros y/o mezclas es la Reometría capilar.

Para utilizar esta técnica se requiere de una Máquina Universal de Pruebas Mecánicas, en este equipo el polímero fundido se encuentra dentro de un barril y se fuerza con un pistón a pasar a través de un capilar. El tornillo que mueve al pistón, generalmente es el de una máquina que proporciona la posibilidad de medir la fuerza en el pistón. Los reómetros que reúnen estas importantes características son manufacturados por Instron LTD. Es necesario tener gran cuidado en la manufactura y uso del barril para que la cabeza del pistón sea suficientemente adecuada, para

evitar fugas de la muestra y al mismo tiempo moverse libremente en todas las posiciones del barril. Con líquidos de baja viscosidad es necesario sellar adecuadamente el pistón con anillos de hule en la cabeza del pistón. Esta dificultades se acentúan por el gran tamaño de barril (9.5mm de diámetro interno y 390 mm de largo) pero por supuesto muy conveniente que tenga capacidad para cargar muestras grandes y así poder realizar varias velocidades de prueba por cada llenado del instrumento. El aparato se monta verticalmente en la máquina y se usa una celda de compresión para medir la fuerza en el pistón y también la presión en el barril.

El émbolo es empujado por el movimiento del cabezal de la máquina de pruebas a una velocidad constante o variable durante la prueba. El intervalo típico de velocidades disponibles está entre 0.5mm/min hasta 500mm/min y se considera generalmente que el flujo volumétrico es igual al producto de la velocidad y el área de la sección transversal del pistón. Se pueden usar fuerzas desde 50 hasta 10^4 N pero existe el riesgo de doblar el pistón con fuerzas muy grandes. Debe tenerse mucho cuidado sobre la uniformidad de la temperatura. Se usan cuatro controladores de calentamiento separadamente en varias secciones del instrumento y el capilar está contenido dentro del barril.

En el viscosímetro de columna ascendente empleado por Elliot para determinar la viscosidad de fundidos o soluciones concentradas a rapideces de corte muy bajas, el polímero está contenido en un tubo de vidrio dentro del cual se inserta un capilar de vidrio con un diámetro interior conocido y con varias marcas horizontales escritas en él. El vacío se aplica en la salida superior del capilar, y se mide el tiempo requerido para que el fundido ascienda de una marca a otra en el capilar.

El viscosímetro de columna ascendente emplea presión atmosférica para mover el fluido. Otros mecanismos de movimiento usados para reómetros de capilar son la acción de la gravedad en un cuerpo suspendido, gas comprimido y movimiento electromecánico.

La técnica del pistón es ampliamente usada en fluidos viscosos, particularmente en polímeros fundidos. La mayoría de los pistones tienen un diámetro ligeramente menor al del barril para minimizar la fricción.

Los reómetros de capilar que emplean un pistón para proporcionar la presión de movimiento han sido usados por varios años. Wiley diseñó una versión miniatura para ser usados en muestras tan pequeñas hasta de 0.2gr.

Para determinar el índice de fluidez el reómetro que se utiliza está descrito en el ASTM D1238*(8).

La figura (14) muestra el reómetro de capilar utilizado en el presente trabajo (tomado del manual de operación del reómetro Instron).

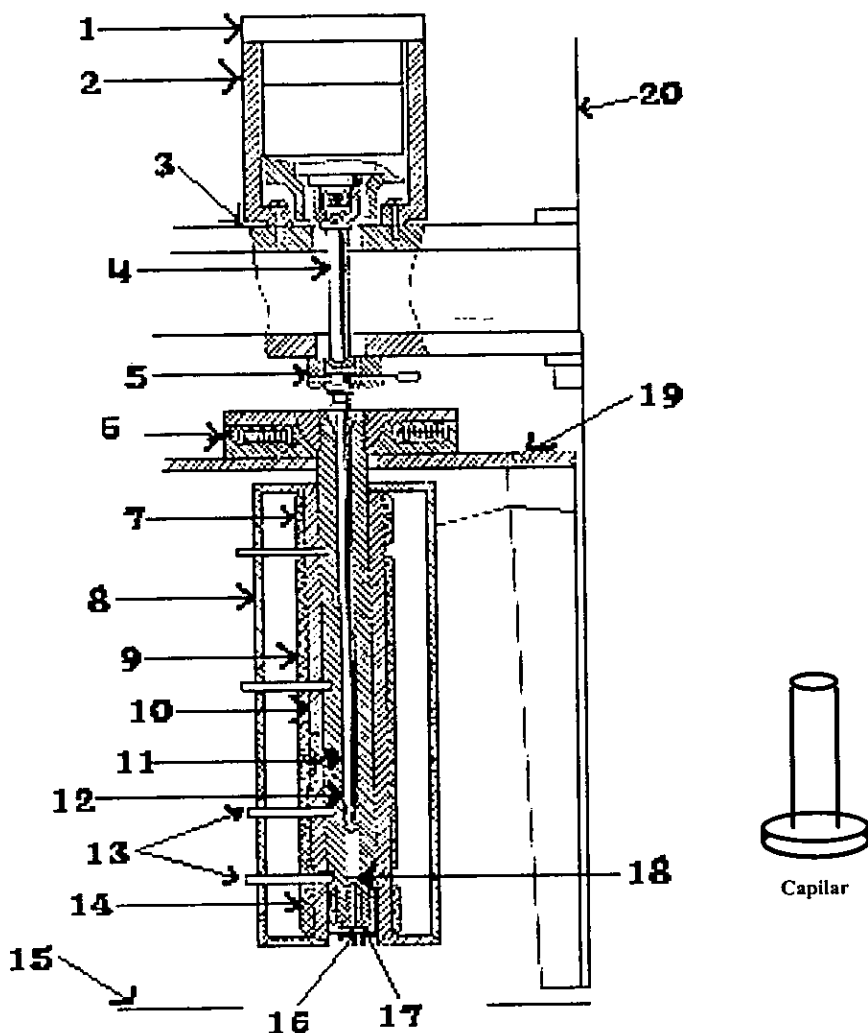


Figura 14.- Esquema del reómetro de capilar: (1) Celda de carga, (2) Soporte de la celda de carga, (3) Cabeza móvil de la máquina, (4) Extensión de la celda de carga, (5) Montaje para jalar el pistón, (6) Calentador, (7) Calentador superior, (8) Cubierta del horno, (9) Calentador central, (10) Camisa del barril, (11) Barril, (12) Pistón, (13) Termocoples, (14) Calentador inferior, (15) Base de la máquina, (16) Capilar, (17) Soporte de capilar, (18) Sello del capilar, (19) Montaje de apoyo, (20) Columna.

La máquina es montada en un soporte , el cual se encuentra entre la columna de la máquina de pruebas. Esta consiste de un barril , equipado con un termómetro y rodeado por un calentamiento eléctrico y una chaqueta aislante. El polímero está contenido en un barril y es forzado a pasar a través del dado por un pistón conectado a una celda de carga. Los capilares (dados) pueden cambiarse fácilmente. Se pueden emplear valores de L/D en una amplio intervalo para facilitar la corrección de salida y permitir variar la rapidez de corte entre 1 y 12000 s^{-1} .

El standard ASTM describe la geometría exacta del cilindro (barril) y del dado, el cual tiene un L/D de 4. Existen especificaciones sobre temperaturas y cargas totales así como del pistón para diferentes materiales. La condición E es la más comúnmente utilizada con polietileno y considera una temperatura de 190°C y una carga total de 2.16 kg. El procedimiento estándar consiste en la medición de la cantidad de polímero extruido en 10 minutos. El índice de fluidez se expresa en g/10 minutos.

Cuando la condición E es usada para caracterizar polietileno, esta cantidad es comúnmente llamada índice de fluidez, y el aparato designado de acuerdo a la ASTM D1238 son llamados Melt Indexers o medidores de índice de fluidez. Obviamente, el índice de fluidez es alto para materiales de baja viscosidad.

El ASTM contiene una frase en la que establece que: la rapidez de flujo obtenida con el plastómetro de extrusión no es una propiedad fundamental del polímero. Este es un parámetro definido empíricamente, influenciado críticamente por las propiedades físicas y la estructura molecular del polímero y las condiciones en las que se mide. Las diferencias en las mediciones se deben a los cambios mínimos en el diseño y arreglo de las partes que lo componen que ocasionan diferencias en los resultados entre laboratorios.

3.2.1 Reómetros de capilar con motor de movimiento eléctrico

Se emplea un pistón con movimiento mecánico que camina a una velocidad fija para desplazar el fundido en el barril, entonces se puede generar una rapidez de flujo , y esto es ahora un método común para la operación de reómetros capilares diseñados para polímeros fundidos.

En principio, cualquier máquina de pruebas estándar con una velocidad de movimiento constante y una celda de carga de compresión puede ser usada. Merz y Colwell⁽⁹⁾ diseñaron un reómetro montado dentro de una armadura en una máquina de pruebas estándar Instron.

Kiselev usó un reómetro capilar a una rapidez de flujo constante con varias características singulares. Primero, el capilar es capaz de deslizarse libremente en el barril y está soportado por medio de un armazón reposando sobre un aparato que mide el peso. Así, la fuerza ejercida en el capilar por el flujo del polímero se mide directamente. Además, una segunda longitud del capilar, también se desliza libremente en el barril, pero separado inicialmente alguna distancia de la primera, donde no contribuya a la medida de la fuerza. Cuando se inicia el flujo del polímero sobre el barril, la segunda sección del capilar se pone en contacto con la primera, y altera la longitud total del capilar e incrementa la medida de la fuerza por consiguiente. Así en una sola corrida, es posible usar dos valores de L .

3.3 CALENTAMIENTO VISCOSO

Las propiedades reológicas dependen de la temperatura y presión, las variaciones entre una u otra de ellas complican la interpretación de los datos experimentales. El calentamiento viscoso es inevitable en la deformación de un fluido viscoso por lo que no es posible mantener una temperatura constante en la pared y existe siempre un gradiente de temperatura. Esto es útil para poder estimar el aumento de la temperatura resultante del calentamiento viscoso.

Bird, Martin y Cox y Macosko han calculado los perfiles de temperatura para la ley de potencia de los fluidos. Galili y Hieber incluyeron el efecto de presión dependiente de la viscosidad.

Para hacer estos cálculos, es necesario hacer una suposición acerca de lo que pasa en la pared del capilar, y se consideran dos casos:

- 1.- Caso isotérmico, en la que la pared tiene una temperatura uniforme T_0 .
- 2.- Caso adiabático, aquí se asume que no hay transferencia de calor en la pared debido a que la pared está perfectamente aislada.

CAPITULO 4

4.1 DISTORSION DEL EXTRUIDO

El extruido obtenido del capilar o dado puede sufrir cambios grandes en el tamaño y forma en el corte o sección transversal. Un problema que se presenta en el procesamiento de fundidos es la distorsión del extruido. Este efecto puede variar en intensidad desde la pérdida de brillo hasta la distorsión gruesa del fundido. Este es el factor que limita la rapidez de producción en ciertos procesos de soplado de películas que involucra LLDPE. Un término usado algunas veces para describir la distorsión del extruido es la "fractura del fundido". La naturaleza específica de este fenómeno varía considerablemente de un polímero a otro. La fractura gruesa del fundido⁽¹⁰⁾ ocurre cuando el esfuerzo de corte alcanza una condición crítica que parece ser depende únicamente del fluido polimérico y poco o nada, o no completamente del diámetro del dado o del material de que esté hecho. La piel de tiburón no ocurre para todos los fluidos poliméricos, la condición bajo la cual se presenta depende de la forma de la región de entrada del capilar, la longitud y en algunos casos del material de construcción de este. Una de las distorsiones más notables a esfuerzo de corte crítico en la pared, ocurre en las cercanías de 0.1MPa. Otra observación es que ocurre en ciertos intervalos de rapidez de flujo. La distorsión del extruido toma forma más o menos regular. La distorsión helicoidal toma algunas veces la apariencia de rosca de tornillo. Este es un tipo de distorsión del extruido llamado "palmera", que ocurre con elastómeros.

Los factores que tienen influencia en el tipo y grado de distorsión de extruido son:

- Naturaleza química del fundido
- Peso molecular y su distribución

- Ramificaciones
- Geometría de entrada
- La relación longitud a diámetro del capilar
- Material de fabricación del capilar
- Temperatura
- Rapidez de flujo

La apariencia del extruido debe ser usada para deducir importantes aspectos de la calidad del flujo durante el procesado y también para obtener evidencia de comportamiento de ruptura

Atwood y Scholwaller⁽¹¹⁾ miden el deslizamiento de un polímero fundido comercial a través de un conducto de sección rectangular. Para hacer estas determinaciones consideraron que el cambio de velocidad en la pared es el resultado de cambios correspondientes del coeficiente de calor en la muestra. Presenta patrones de distorsión del fundido acompañando al deslizamiento, el cual se incrementa al aumentar la rapidez de flujo. Cuando se observa el movimiento del extruido usando un estroboscopio, este tiene apariencia de presentar ondas.

Piau y El Kissi⁽¹²⁾ realizaron una revisión sobre la distorsión de los extruidos de los campos de flujo y curvas de flujo observadas para polímeros flexibles en estado fundido. En su trabajo utilizaron datos con paredes con alta y baja energía de superficie deslizante y consideraron la influencia de la rugosidad en la pared con el objeto de eliminar el deslizamiento y las distorsiones del extruido.

4.2 FENOMENO DE DESLIZAMIENTO

Daniel Bernoulli, Coulomb, Poiseuille, Girard, Maxwell y Stokes están entre aquéllos que consideraron los posibles efectos del deslizamiento. Hubo un período en el cual se creyó que una capa delgada de fluido permanecía pegada a la pared, y que las capas subsecuentes se deslizaban sobre la superficie inmóvil de dicha capa⁽¹³⁾.

En el flujo en capilares se ha propuesto la formación de una capa delgada de fluido con una viscosidad menor que la viscosidad del resto del fluido, la cual sirve como lubricante para el fluido adyacente a dicha capa, dando el origen al deslizamiento aparente⁽¹⁴⁾.

Como posible explicación del fenómeno de deslizamiento en polímeros, se ha pensado que este se debe a la migración de las moléculas del fluido de las regiones de alto esfuerzo hacia las regiones de bajo esfuerzo inducido por el campo de flujo no homogéneo en capilares, así como en una orientación preferencial de las moléculas en la dirección del flujo.

Una primera consideración de las ecuaciones reológicas para la rapidez de corte es que no hay deslizamiento en la pared del capilar. Esto es, que el fluido se adhiere a las paredes con las que está en contacto y que si esta pared se mueve, el fluido en contacto con él se mueve a la misma velocidad. Sin embargo, esta consideración no es siempre válida para plásticos fundidos. Para ciertas combinaciones de esfuerzo de corte y deformación de corte, el fluido sufre algún tipo de fractura en la pared o cerca de ella y subsecuentemente se presenta el flujo por deslizamiento. El deslizamiento se presenta comúnmente en sistemas semejantes al PVC.

En trabajos previos se estudió el deslizamiento y se encontró que para PVC⁽¹⁵⁾ se aplica el modelo de doble capa debido a que una capa delgada de aditivos moja la pared entre el metal y la masa fundida lo que causa gradientes de velocidad, dando lugar al deslizamiento. La velocidad de deslizamiento aumenta al aumentar el esfuerzo de corte y la temperatura. El uso de capilares con grietas perpendiculares al flujo en estos sistemas hace desaparecer al deslizamiento.

El deslizamiento y el uso de grietas para evitarlo, también fue observado por W. Knappe y E. Krumböck^(16 y 17).

4.2.1 Modelado de flujos con deslizamiento

En el modelado de flujos con deslizamiento se usan dos condiciones de frontera: el primer modelo considera una velocidad dependiente del esfuerzo en la pared y se usa cuando una capa muy delgada está presente entre el fluido y la pared. El segundo modelo considera un esfuerzo de corte dependiente de la presión y puede ser usado si hay suficiente adhesión entre el fluido y la pared. Este modelo puede ser aplicado solamente a flujos capilares. Esto puede aplicarse en deslizamiento en las fronteras en flujos viscosos como son algunos fluidos alimenticios, materiales que contienen agua y algunos polímeros, por lo que cambia las condiciones de extrusión de manera significativa por lo que Meijer y Verbraack⁽¹⁸⁾ proponen modelos para estos fluidos.

Para flujos de Couette, Kiljanski⁽¹⁹⁾ propone correcciones por deslizamiento para simplificar la cantidad de experimentos. En este caso existió concordancia con los resultados experimentales.

Debido a que se han encontrado sistemas⁽²⁰⁾ en los cuales el método de determinación de la velocidad de deslizamiento de Mooney no es aplicable, se han desarrollado otros métodos como por ejemplo para SBR.

La principal consideración hecha por Mooney es que la velocidad de deslizamiento (V_{slip} o V_s) solamente es dependiente del esfuerzo de corte en la pared (σ_w). Entonces para un valor dado de σ_w la gráfica de rapidez de corte aparente en la pared ($\dot{\gamma}_{ap, wall}$) contra el inverso del radio ($1/R$) da una línea recta con una pendiente igual a 4 veces la V_s en donde la intersección con el eje "y" corresponde a la rapidez de corte en la pared corregida por deslizamiento $\dot{\gamma}_{a,s}$, sin embargo en algunos estudios hechos en la industria hulera y en particular para SBR, la gráfica de Mooney corta el eje "y" en la parte negativa lo que da como resultado un valor negativo de la rapidez de corte en la pared corregida por deslizamiento. Si aplicamos el método de Mooney a estos datos es posible medir las pendientes de las gráficas y deducir al V_s , pero en este caso la V_s puede ser mayor que la velocidad media del fluido lo cual es

fisicamente imposible en un flujo medido por presión. Por lo que en este trabajo se propuso el uso de tres reómetros incluyendo al dependencia de la velocidad del intervalo local de flujo para flujos capilares y de rendija lo cual permitió obtener valores aceptables de deslizamiento y proponer una expresión general de Ley de potencia para la relación entre la V_s y el esfuerzo de corte en la pared.

Hatzikiriakos y Kalogerakis⁽²¹⁾ consideran el fenómeno de deslizamiento donde los segmentos de polímeros se desprenden de la pared debido a esfuerzos de tensión ocasionados por el flujo. Se propone un modelo para predecir este comportamiento, el cual coincide de manera satisfactoria con los datos experimentales.

Georgios C. Georgiou^(22 y 23) estudia el deslizamiento en la pared del capilar a lo largo de este y propone un modelo no lineal aplicable a fluidos de Oldroyd-B, en donde la elasticidad actúa solamente como la forma de almacenar la energía elástica que mantiene las oscilaciones y está en combinación con un deslizamiento no lineal en este caso la amplitud y periodo de las oscilaciones aumentan con la elasticidad. El observó que las inestabilidades de flujo en una combinación de fluido compresible con deslizamiento es dependiente del tiempo. Para simular este tipo de flujo empleó un método numérico de elementos finitos.

Shi-Qing Wang y Patrick A. Drda⁽²⁴⁾. Estudiaron la transición de un fluido adherente-deslizante (stick-slip) en flujo capilar de polietilenos lineales altamente enmarañados en estado fundido y el efecto de la topología de superficie y la energía en donde la superficie rugosa incrementa el esfuerzo crítico de la transición adherente-deslizante debido a que incrementa al resistencia al desenmarañamiento interfacial. Encontraron que disminuyendo la energía de superficie de un dado con superficie suavizada tratado con fluorocarbono elimina completamente la transición de flujo adherente-deslizante y produce deslizamiento masivo interfacial a bajos esfuerzos.

4.2.2 Deslizamiento en la pared del dado

El fenómeno de deslizamiento es comúnmente estudiado en flujos movidos por presión y pueden ser observados en flujos de superficies que se mueven una con respecto a otra. El fenómeno de deslizamiento en la pared del capilar se ha asociado con discontinuidad. En algunas investigaciones se ha encontrado que el deslizamiento es precedido por la construcción de una constricción en el dado en la región de entrada y que cuando la presión aumenta suficientemente, la obstrucción es desalojada y se manifiesta como deslizamiento a través del dado.

Una vez que el flujo por deslizamiento empieza, la velocidad de la superficie deslizante del polímero con respecto a la pared no se conoce a priori. Esto complica seriamente la interpretación de resultados para determinar las funciones viscométricas.

Existe un valor crítico de esfuerzo de corte en la pared en el cual se observa que el polímero fundido no se adhiere a la pared. A continuación presentaremos las ecuaciones que describen el deslizamiento en la pared de un capilar. Nosotros llamaremos a la velocidad del polímero fundido en la pared V_s , en lugar de cero como normalmente se considera en mecánica de fluidos clásica. Entonces las ecuaciones que consideran la velocidad del fundido como V serán modificadas para usar en su lugar, $(V-V_s)$ la cual, es la velocidad del fundido en relación a su velocidad en la pared, en particular la ecuación para la rapidez de corte en la pared será alterada. Primeramente denotaremos el flujo volumétrico Q en términos de la velocidad promedio $V^{(25)}$ como sigue :

$$Q = \pi R^2 V \quad (40)$$

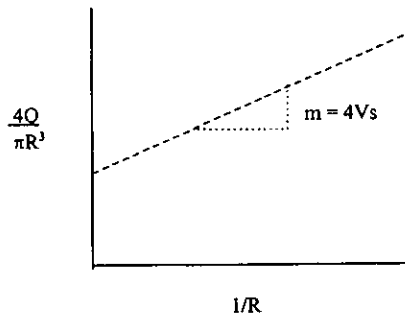
Considerando la ecuación anterior y la ecuación para la rapidez de corte aparente en la pared definida por $\dot{\gamma} = 4Q / \pi R^3$ (41), podemos escribir :

$$\dot{\gamma}_{Ap} = \frac{4Q}{R^3} = \frac{4V}{R} = \frac{8V}{D} \quad (42)$$

donde $D=2R$

Para un polímero fundido y una temperatura, normalmente existe una sola relación entre el esfuerzo de corte en la pared y la rapidez de corte aparente en la pared. Esto significa que si obtenemos datos de fuerza para una variedad de rapidez de corte con un L/D , y hacemos una gráfica de τ vs $\dot{\gamma}$ todas las curvas caerán en una sola si no existiera deslizamiento. Sin embargo si se considera deslizamiento y se hace una gráfica de τ_w en función de $\dot{\gamma}_{Ap}$ para capilares de varios diámetros pero con la misma L/D , los datos pueden no caer en una misma curva. Si los valores de A obtenidos con varios diámetros de capilar para un valor fijo de τ_w (y entonces un valor fijo de $\dot{\gamma}_{Ap,S}$) son empleados para hacer una gráfica contra $1/R$ ó $1/D$, resultará una línea recta como se indica.

$$\dot{\gamma}_{Ap} = \dot{\gamma}_{Ap,S} + \frac{4V_s}{R} \quad (43)$$



Pendiente = 4 x Velocidad de deslizamiento

Fig. (15)

Ramamurthy encontró un conjunto de este tipo de líneas para un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) para diferentes valores de esfuerzo de corte en la

pared. La pendiente de cada una de estas líneas es $4V_s$ y esta relación provee las bases para la determinación experimental de la velocidad de deslizamiento como función del esfuerzo de corte en la pared.

CAPITULO 5

5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1.1 Extrusión

La extrusión es una operación que consiste en forzar al polímero, por medio de presión a pasar a través de un dado o boquilla un plástico o material fundido. La función del extrusor es producir homogeneidad en el material fundido a una rapidez de flujo, esfuerzo aplicado y temperatura.

Esta es una máquina versátil capaz de realizar otras operaciones además de la función de bomba. Si el extrusor es alimentado con polímero sólido (pellets) normalmente se lleva a cabo una operación de fundido a la entrada de la alimentación.

Las mezclas de PP/EVA para la determinación de deslizamiento por Reometría Capilar se obtuvieron por extrusión. Se utilizó un Extrusor Monohusillo Haake Rheocord TW-100. El extrusor está compuesto por cuatro zonas y se trabajó a 210°C en la zona de alimentación, 225°C en zona de fusión, 220°C en la zona de bombeo y en la boquilla 225°C.

Las muestras fueron obtenidas por doble extrusión en forma de láminas, es decir, se extruyeron una vez y se usó un segundo paso de extrusión, posteriormente fueron molidas para reducir el tamaño de partícula, para la alimentación en el reómetro.

5.1.2 Reometría Capilar

Uno de los métodos para determinar propiedades reológicas de materiales puros y/o mezclas es la Reometría Capilar.

La reometría es la parte de la reología que se encarga de la determinación experimental de las propiedades reológicas de los fluidos. Esta se basa en el diseño y uso de equipos que permiten generar flujos en corte o libres de corte y que nos

proporcionan una medida de los esfuerzos generados y las deformaciones o razones de deformación que sufre el fluido.

Para utilizar esta técnica se usó una Máquina Universal Instron de Pruebas Mecánicas modelo 1125 equipada con un reómetro de barril modelo 3210. En este equipo, el polímero fundido se encuentra dentro del barril y se fuerza con un pistón a pasar a través de un capilar. La capacidad de carga de este equipo es de diez toneladas.

Para el trabajo experimental se emplearon tres capilares de aluminio en 3 diferentes diámetros que son de 1.59, 1.19 y 0.79 mm (1/16, 3/64 y 1/32 plg), con una relación de longitud a diámetro (L/D) de 15 y entrada de 180°.

Se trabajó a tres temperaturas en los experimentos, la primera fue de 225°C ya que es la temperatura máxima recomendada para la extrusión del EVA. La siguiente temperatura fue de 200°C y la última de 190°C. Se intentó extruir a 180°C, pero se cristalizó el PP debido a las altas presiones que se requieren en estas condiciones de prueba.

El reómetro fue cubierto por la parte de atrás con una placa de poliestireno espumado y adelante por una lámina de cartón para evitar en lo posible los cambios de temperatura debidos al medio ambiente.

Materiales:

			Peso molecular	
PP	Polipropileno	Isotáctico	150000	Himont- Montell
EVA	Etileno-acetato de vinilo	28% grupos acetato de vinilo	117000	elf-Atochem
$C_6H_5CH_3$	Tolueno		92	

Las concentraciones empleadas en las mezclas fueron las siguientes :

PP	EVA
100	0
95	5
90	10
85	15
50	50
15	85

Rapidez de corte

El deslizamiento es función de la rapidez de corte, por lo que los experimentos se realizaron a diferentes rapidezces de corte, que van del intervalo de 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800, 900 a 1000s⁻¹. Los diferentes valores de rapidez de corte van del intervalo mínimo posible hasta la máxima velocidad del cabezal de la máquina Instron. También se obtuvieron valores de la fuerza necesaria para hacer fluir el polímero a través del capilar y con ellos se calcularon los esfuerzos de corte correspondientes.

Para llevar a cabo la extrusión en el reómetro de capilar se calculó la velocidad del cabezal de la máquina Instron mediante la fórmula siguiente:

$$V_c = \frac{15dc^3 \dot{\gamma}}{2de^2} = \left[\frac{mm}{min} \right]$$

donde:

V_c = Velocidad del cabezal

d_c = Diámetro del capilar

d_e = Diámetro del émbolo

γ = Rapidez de corte propuesta

En la máquina Instron se obtiene una gráfica de donde se leen los valores de fuerza, los cuales se ocupan para calcular valores de esfuerzo de corte. La carrera del émbolo del reómetro empleada fué entre el desplazamiento de 230mm y 330mm para evitar errores debidos a la columna del polímero fundido. En este intervalo las lecturas de fuerza son estables.

El esfuerzo de corte se calculó de la siguiente forma:

$$\tau = \frac{F_e \times 980000}{4 \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) \left(\frac{L}{D} \right) 1000000} = [MPa]$$

donde:

τ = Esfuerzo de corte [MPa]

F_e = Fuerza del émbolo [Kg]

$$\frac{\pi D^2}{4} = \text{Area del émbolo [m}^2\text{]}$$

$\frac{L}{D}$ = Razón de longitud a diámetro del capilar

980000 = Factor de conversión a MPa

Posteriormente se realizaron las gráficas de esfuerzo de corte contra rapidez de corte, esto con la finalidad de observar si existe deslizamiento en la mezcla PP/EVA.

Cuando se observa deslizamiento en un sistema de polímeros, el comportamiento que deben tener las curvas se presenta en la siguiente figura. Podemos observar que la curva que se forma del capilar con mayor diámetro ocupa el lugar más alto, en general, si las curvas de flujo se separan, indican deslizamiento.

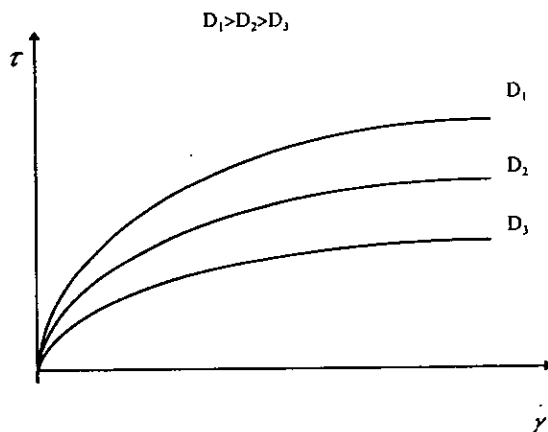


Fig. (16)

Si no existe deslizamiento en el sistema de polímeros el comportamiento que tienen las curvas de flujo es el siguiente:

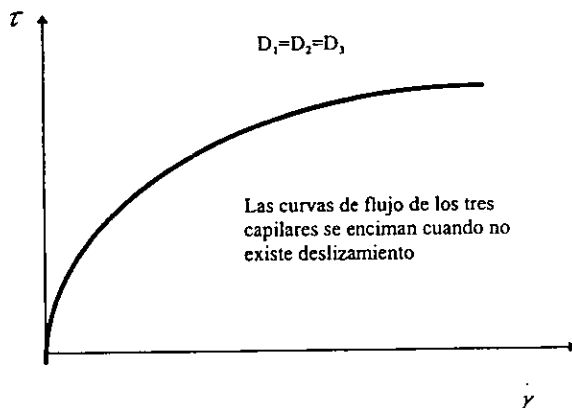


Fig. (17)

Una vez obtenidas estas curvas de flujo se leyeron los valores de $\dot{\gamma}_{exp}$ a esfuerzos de corte constantes para los tres capilares que se utilizaron, como se muestra en la gráfica siguiente, esto se realizó con la finalidad de construir las curvas de rapidez de corte experimental contra el recíproco del radio.

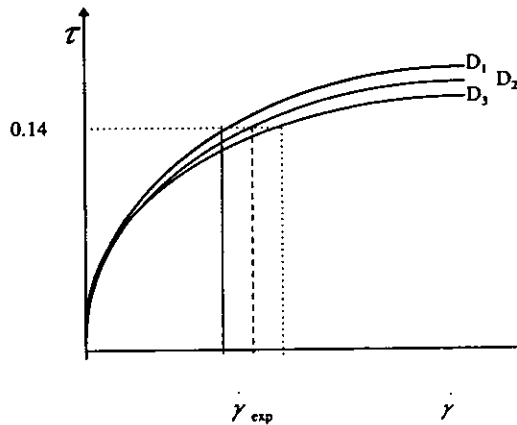


Fig. (18)

De esta gráfica se obtiene la velocidad de deslizamiento. La velocidad de deslizamiento se calcula trazando la mejor recta y obteniendo de esta su pendiente cuyo valor se divide entre 4 para obtener la velocidad de deslizamiento.

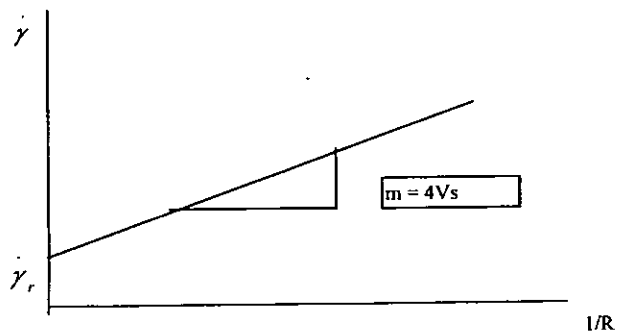


Fig. (19)

Posteriormente se realizó la gráfica de velocidad de deslizamiento (V_s) contra el contenido de EVA a cada temperatura, con la finalidad de observar cual es la proporción que tiene una mayor velocidad de deslizamiento.

5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las muestras necesarias para analizar los extruidos se obtuvieron de las fibras del polímero, las cuales fueron en un microscopio electrónico de barrido modelo Stereoscan 440 para observar su superficie y el área transversal para analizar las diferentes morfologías en las fibras obtenidas, como efecto de la presencia de deslizamiento en mezclas de polímeros.

Obtención de muestras.

Para analizar las muestras al microscopio se llevaron a cabo los pasos siguientes:

- 1.- Se seleccionaron las muestras con un 15% en contenido de EVA y los filamentos obtenidos con el capilar de mayor diámetro para poder observar como se comportan los materiales que conforman la mezcla.
- 2.- Se eligieron el área transversal del filamento y la superficie exterior.

Tratamiento de las muestras

Para observar el área transversal, se fracturaron los filamentos para obtener la sección transversal después de inmersión en nitrógeno líquido (N_2) durante un minuto. Posteriormente las muestras fueron inmersas en tolueno durante 48 horas

para extraer la fase de EVA. Después de esto las muestras se recubrieron de oro para observarlas al microscopio.

De manera similar se llevó a cabo el tratamiento para observar la superficie de los extruidos.

6.1 RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas de reometría capilar de las mezclas y el análisis que se hizo de ellas por medio de microscopia electrónica de barrido.

Posibles fuentes de errores experimentales

Ensuciamiento del barril - Debido a la degradación de EVA, este es un factor que altera las lecturas de fuerza, por lo que es necesario que el barril se encuentre limpio (este se limpia con fibra scotch brite para quitar de la pared del barril el polímero degradado) antes de empezar a trabajar porque evita que se produzca fricción entre el barril y el émbolo.

Empacado.- Es el punto más importante.- Al empacar se agregan entre 2 y 3 gramos de polímero con un émbolo y posteriormente se comprime y mantiene aplicada una cierta carga durante 10-15 segundos para que no se acumulen burbujas de aire en el interior del barril al fundirse el material. Esta operación se repite hasta llenar el barril con aproximadamente 20 gr.

Una fuente más de error es la alineación del émbolo y barril. Debe cuidarse de que cada vez que se experimente, el émbolo esté en la misma posición al igual que el barril, para que no existan diferencias entre un experimento y otro.

A continuación se presentan las tablas y gráficas de los resultados obtenidos.

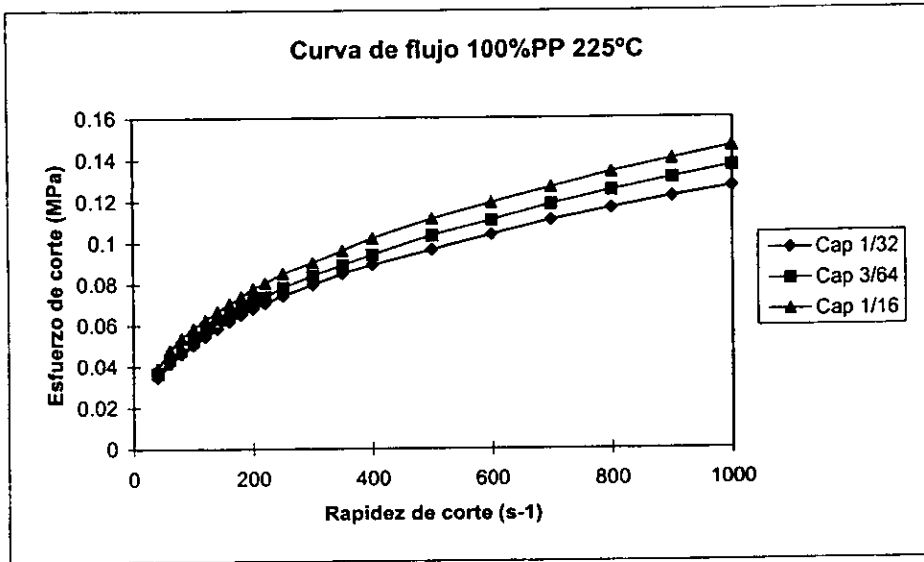


Figura 20

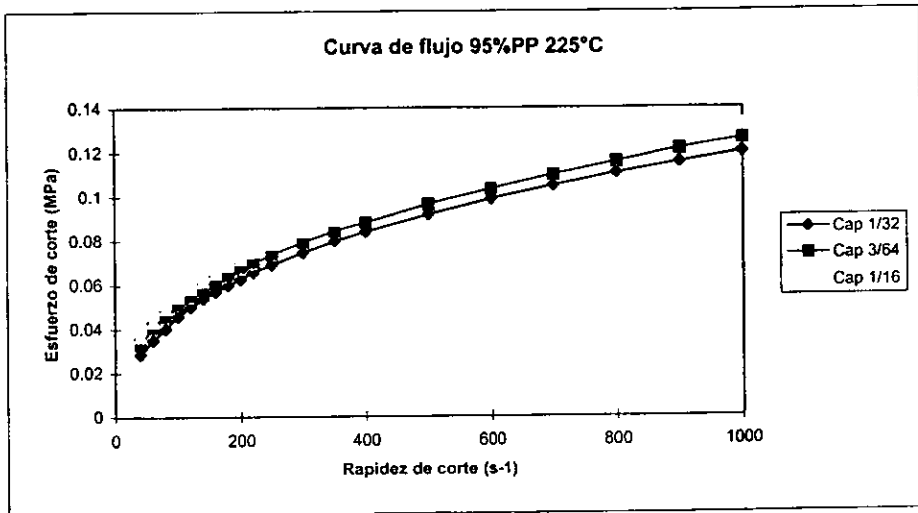


Figura 21

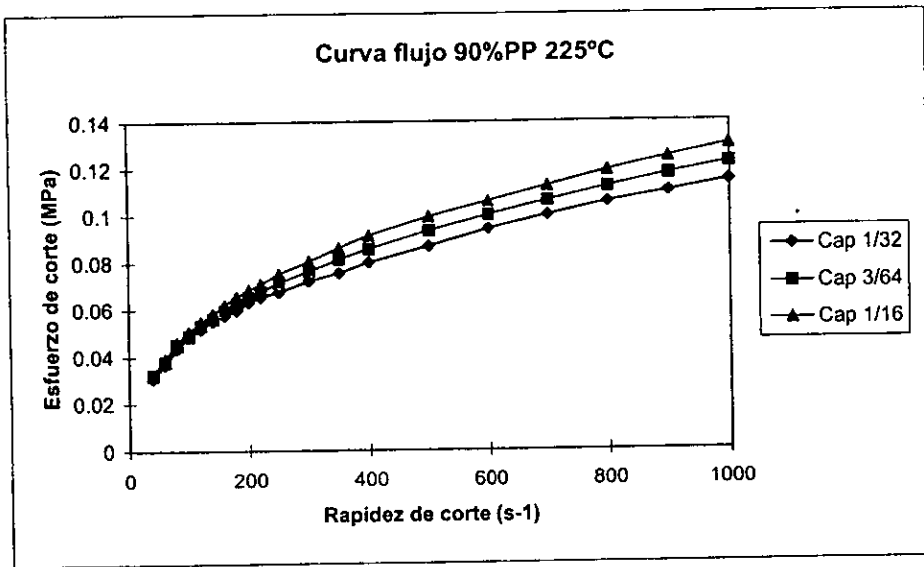


Figura 22

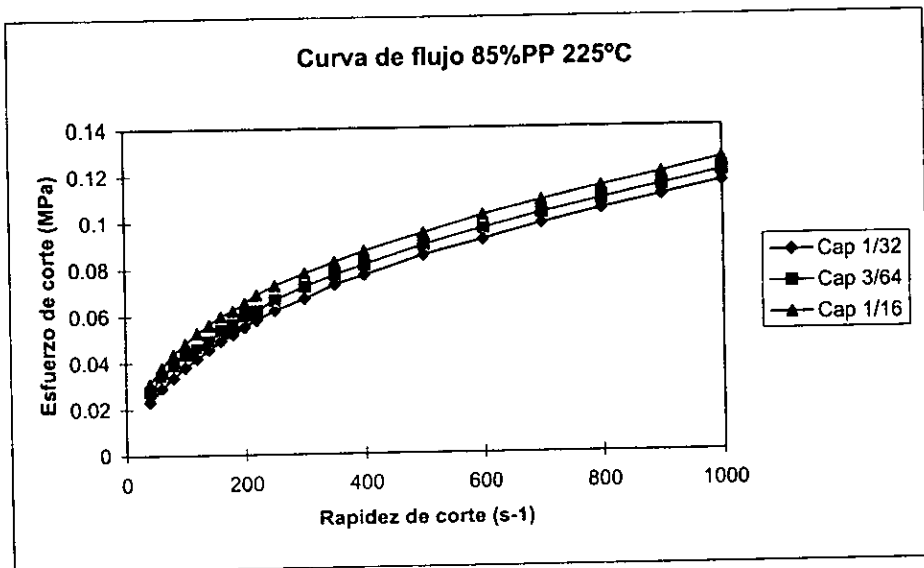


Figura 23

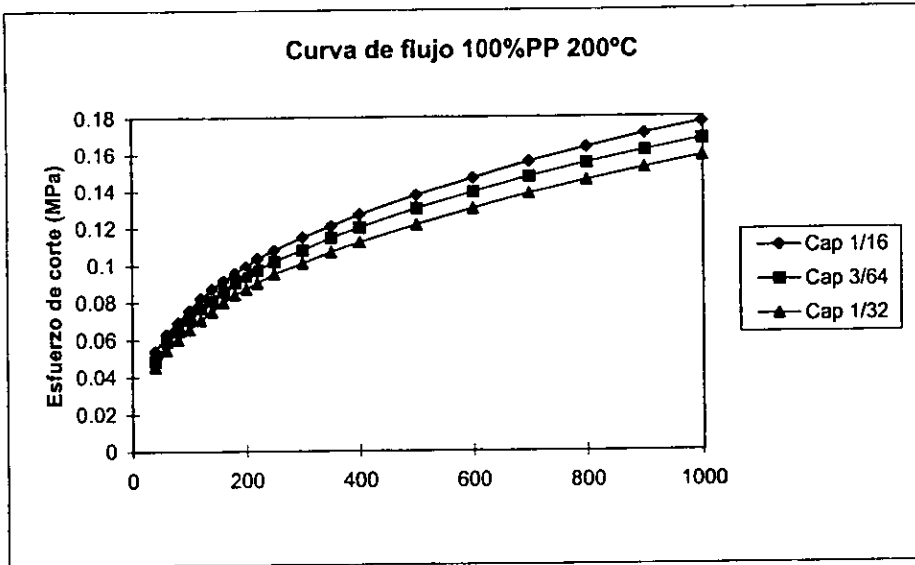


Figura 24

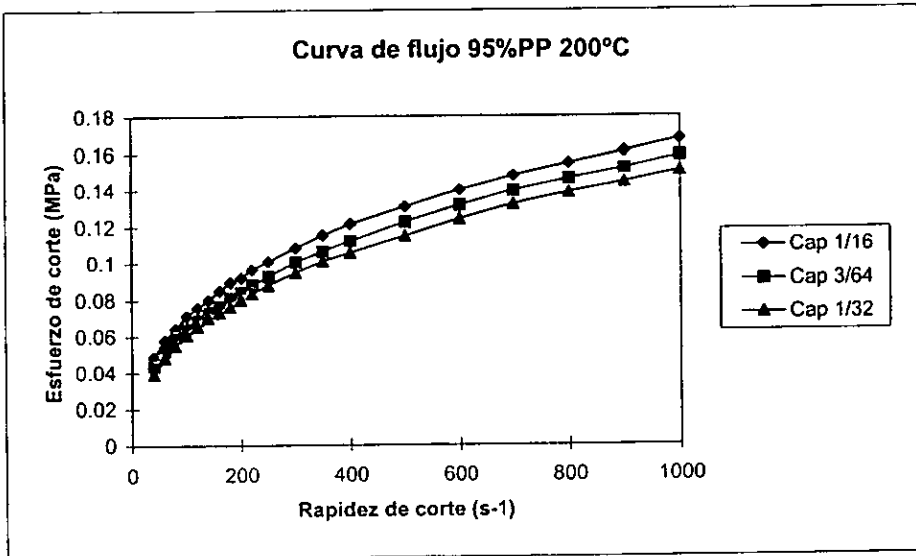


Figura 25

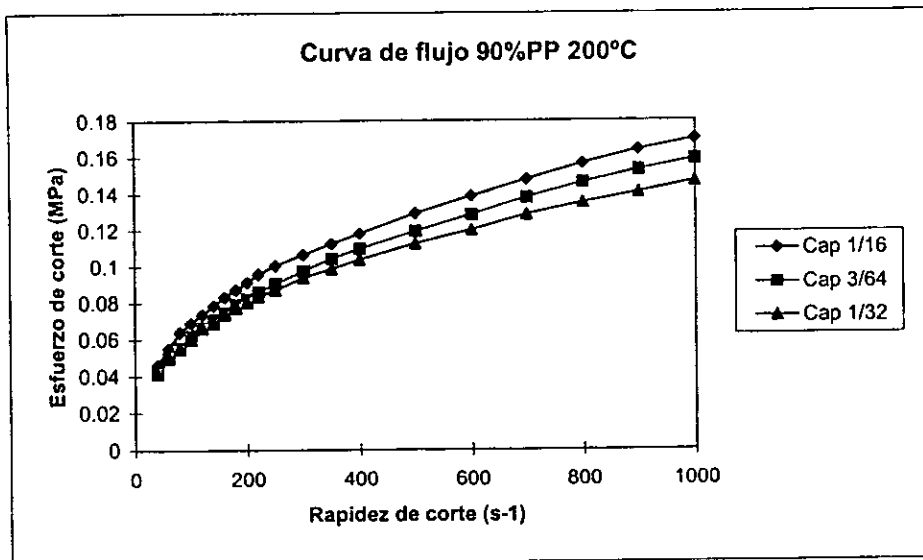


Figura 26

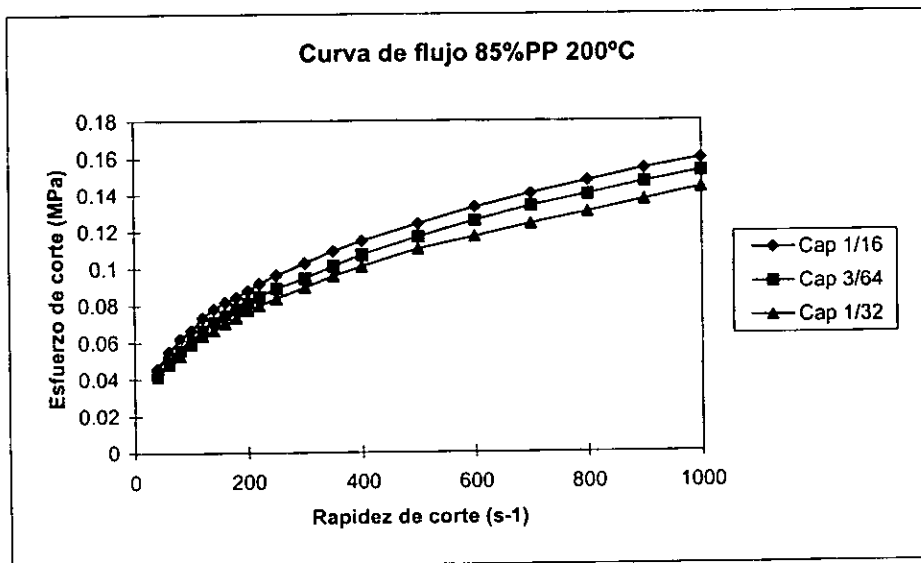


Figura 27

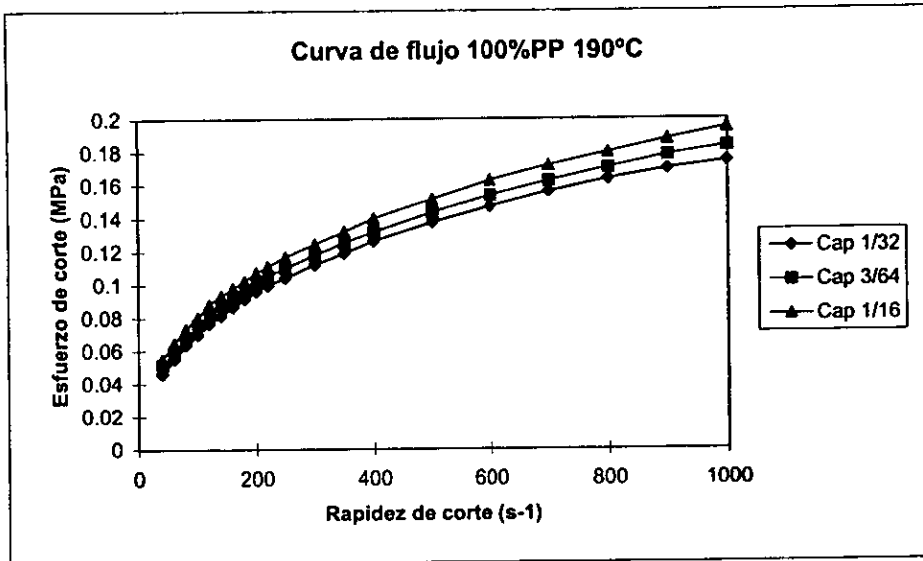


Figura 28

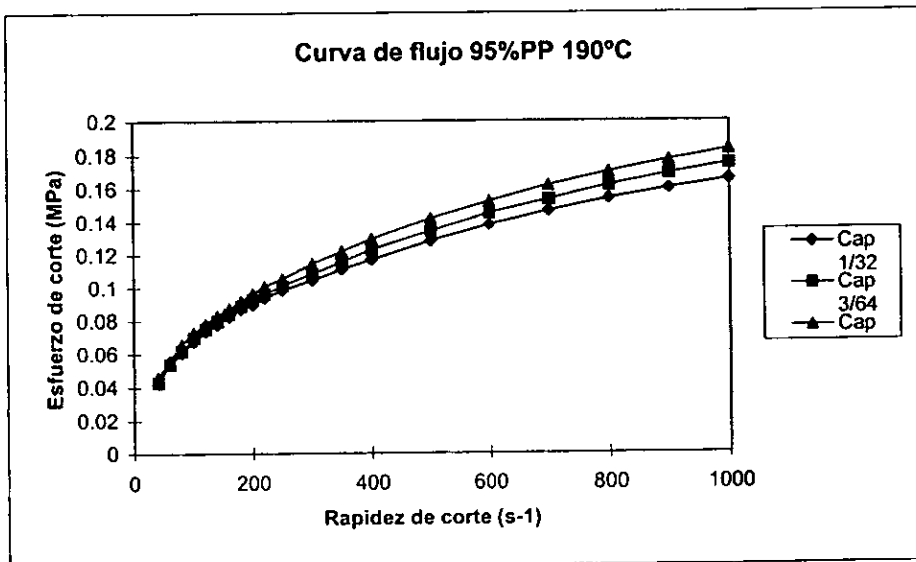


Figura 29

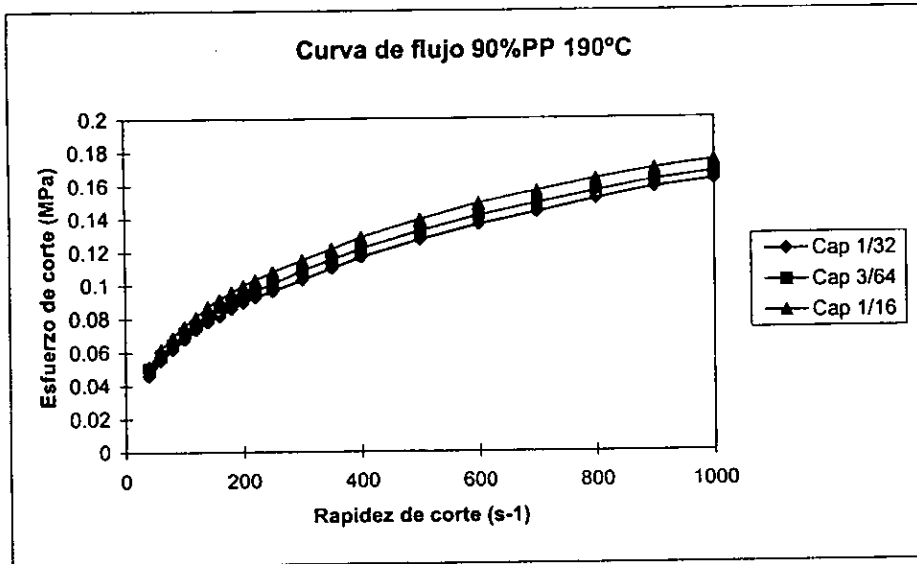


Figura 30

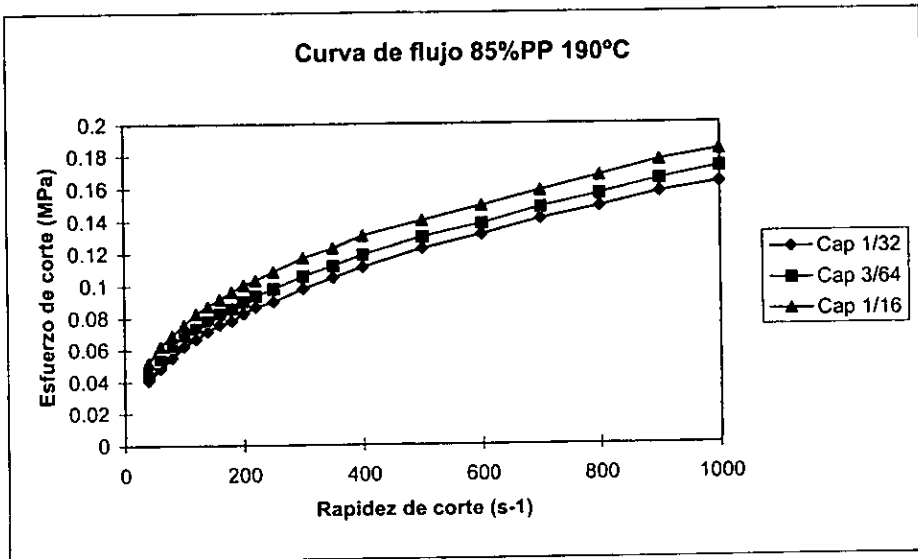


Figura 31

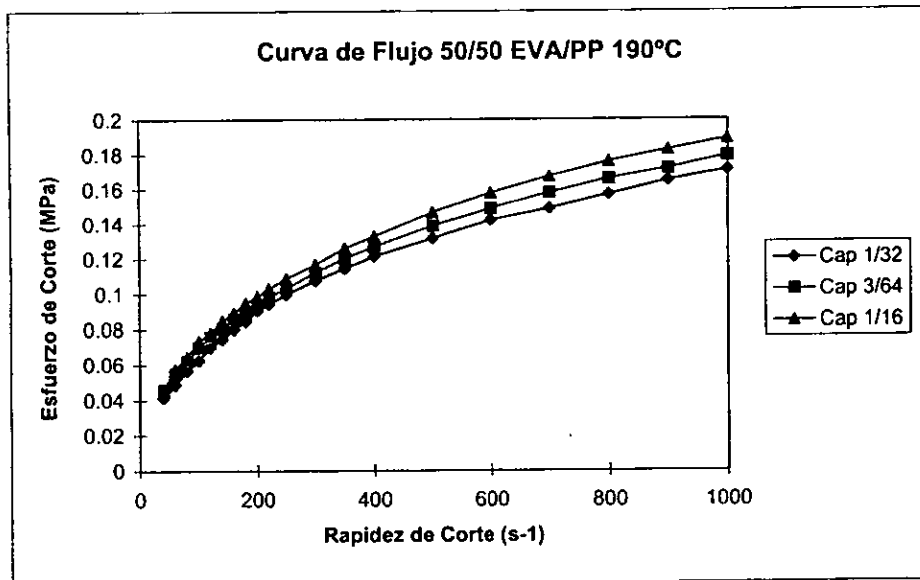


Figura 32

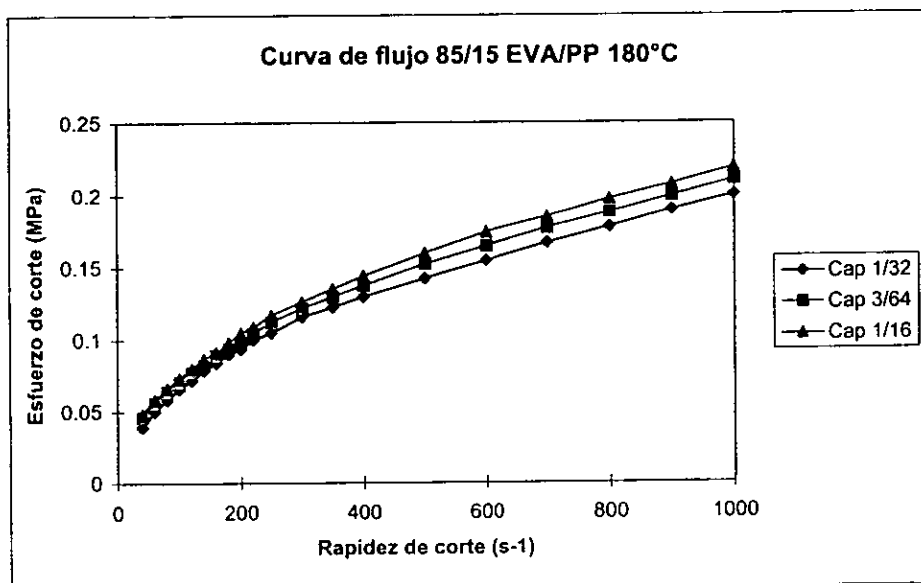


Figura 33

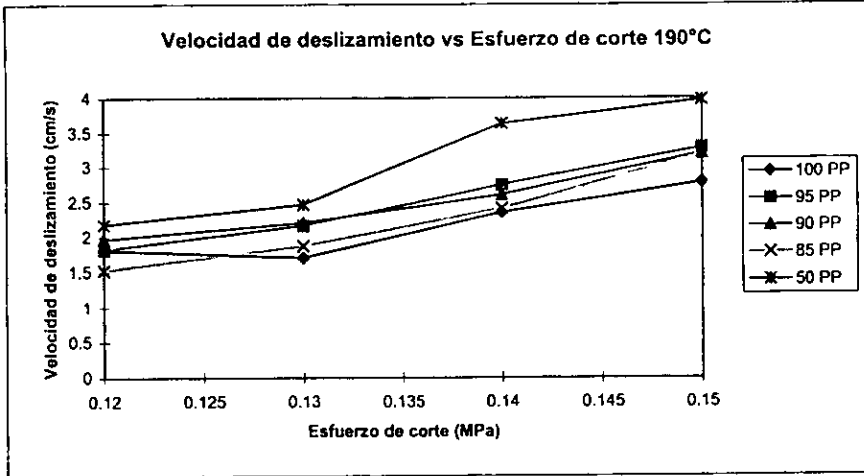


Figura 34

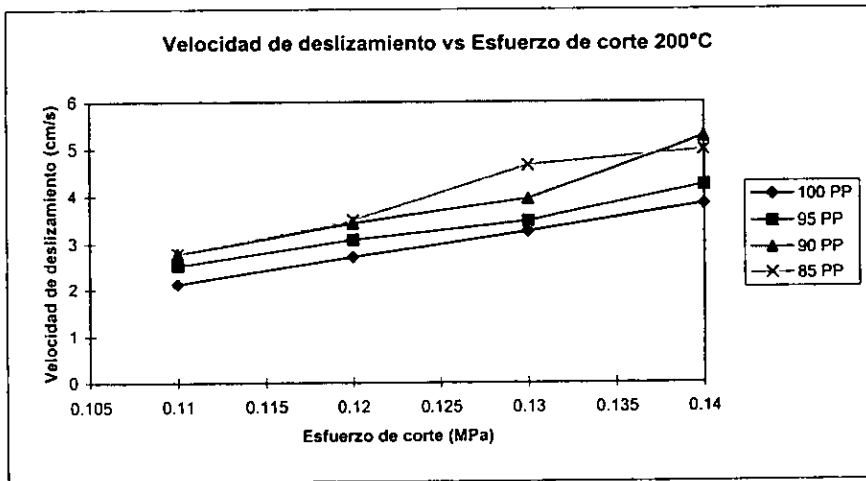


Figura 35

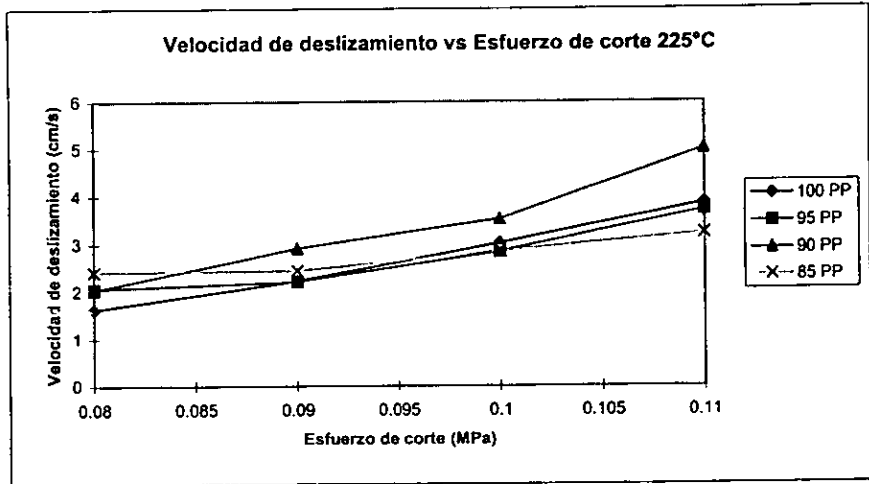


Figura 36

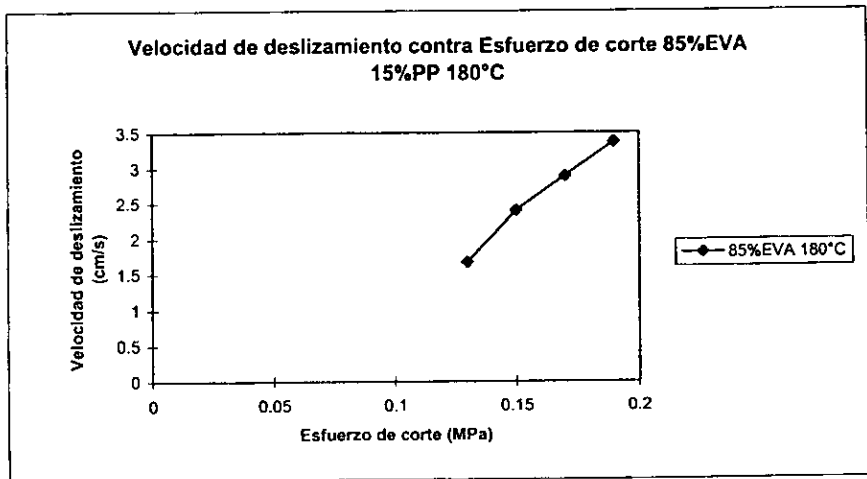


Figura 37

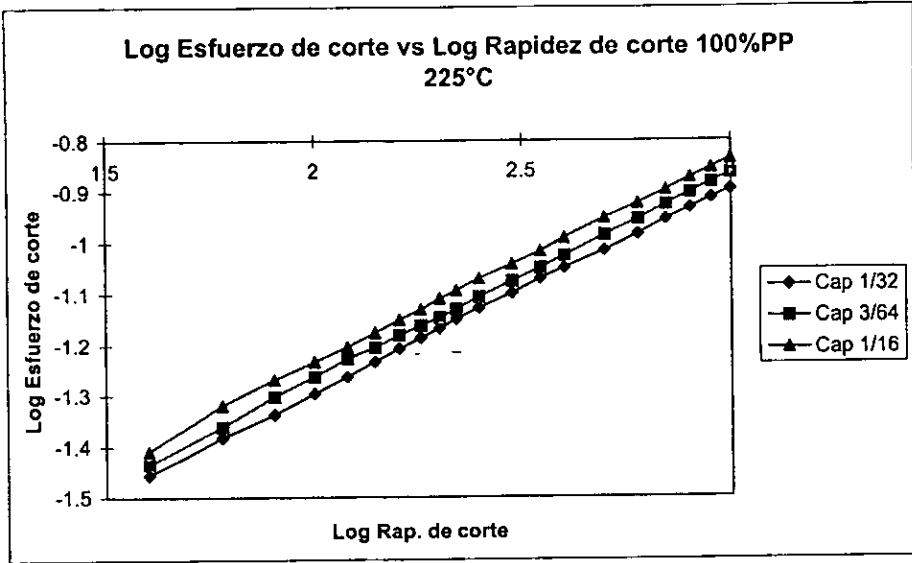


Figura 38

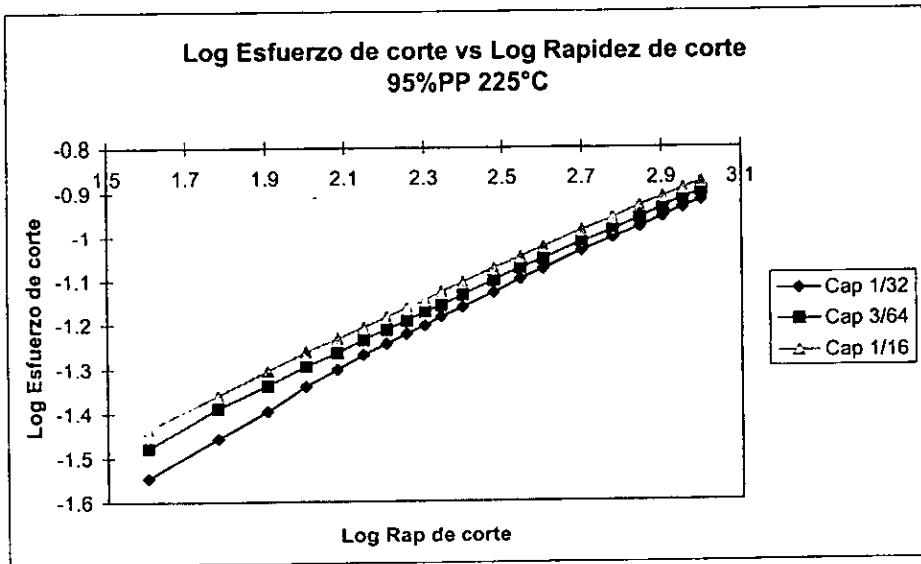


Figura 39

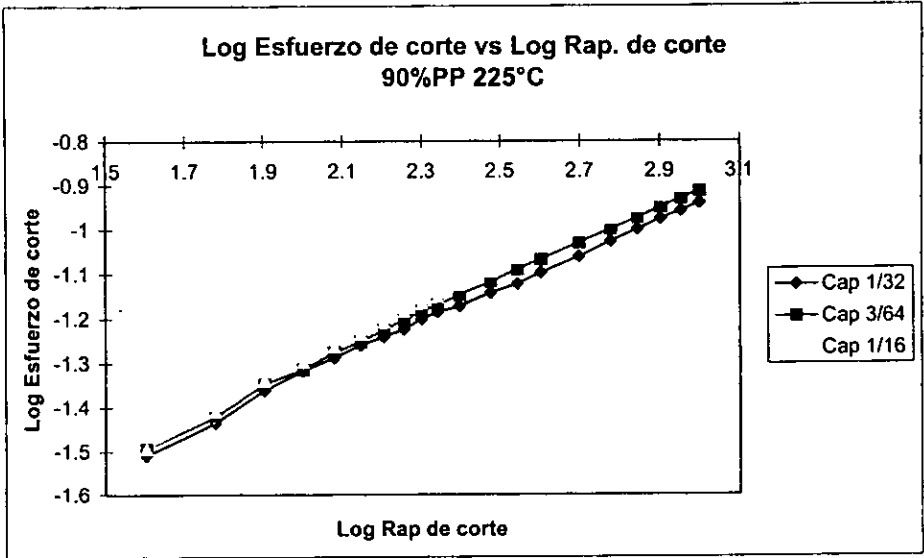


Figura 40

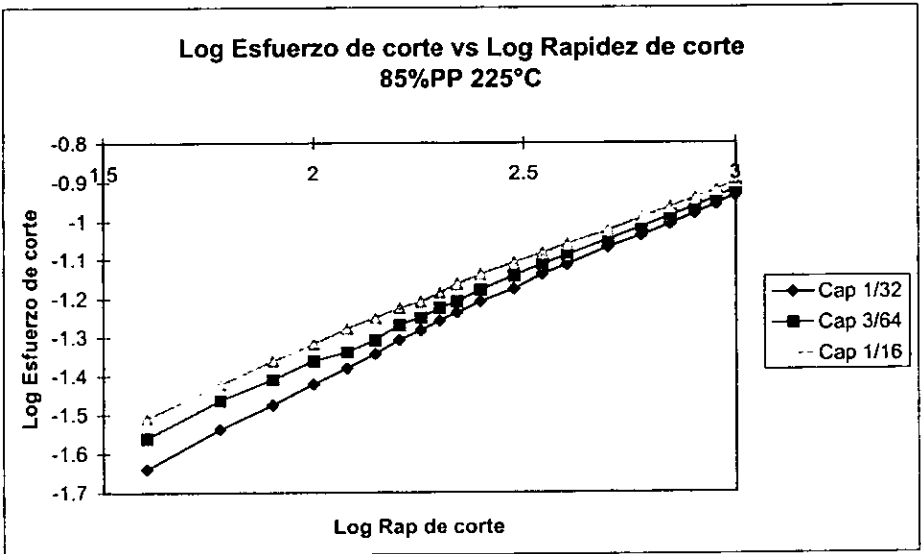


Figura 41

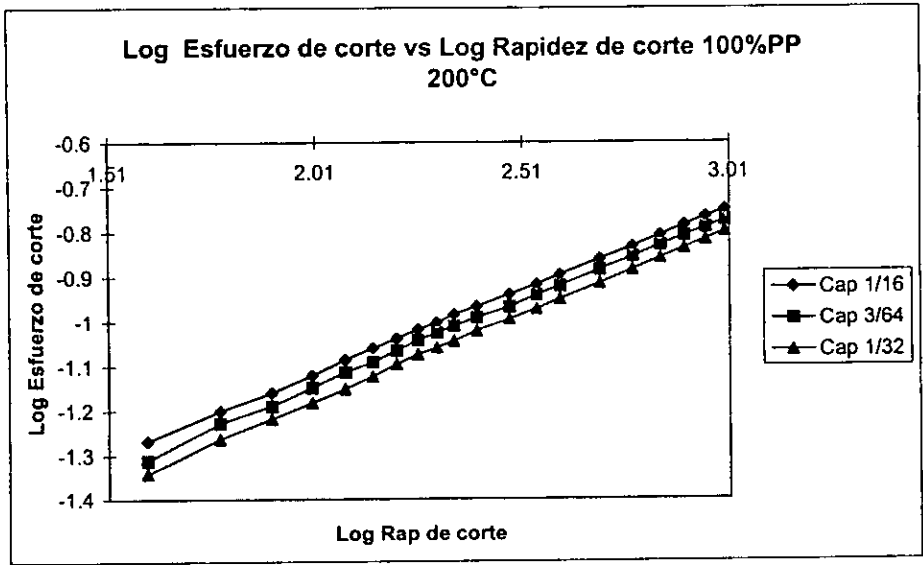


Figura 42

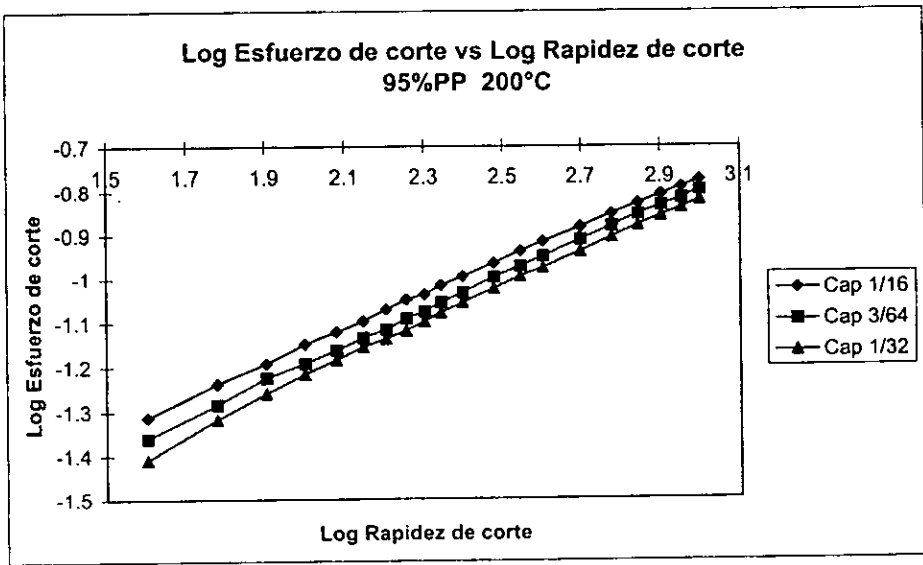


Figura 43

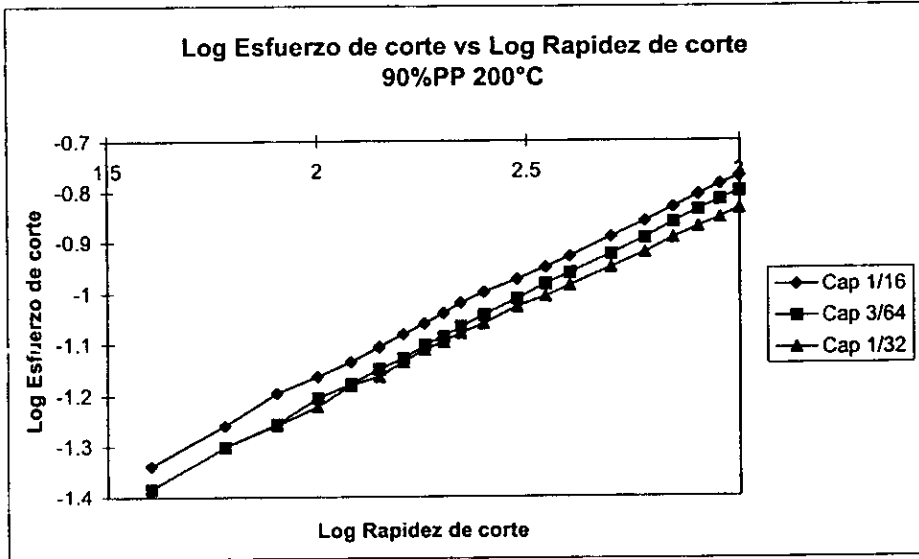


Figura 44

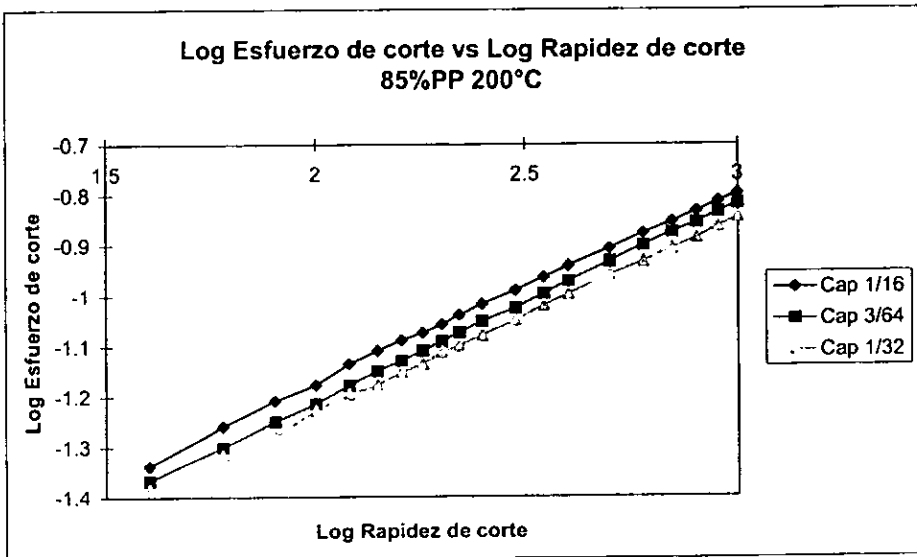


Figura 45

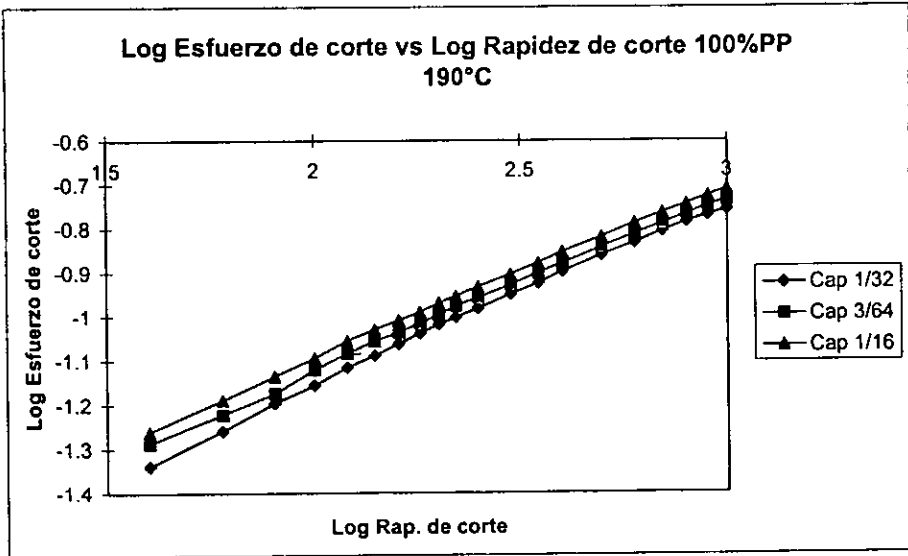


Figura 46

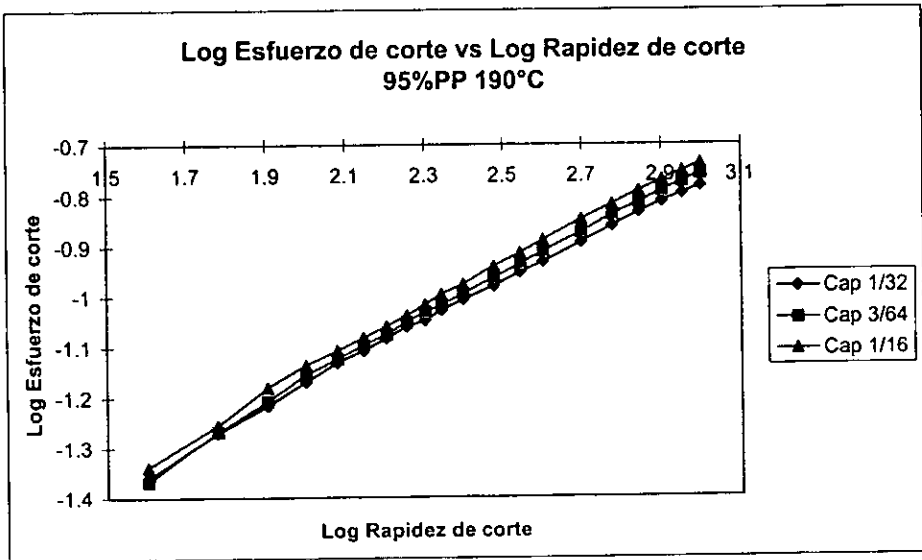


Figura 47

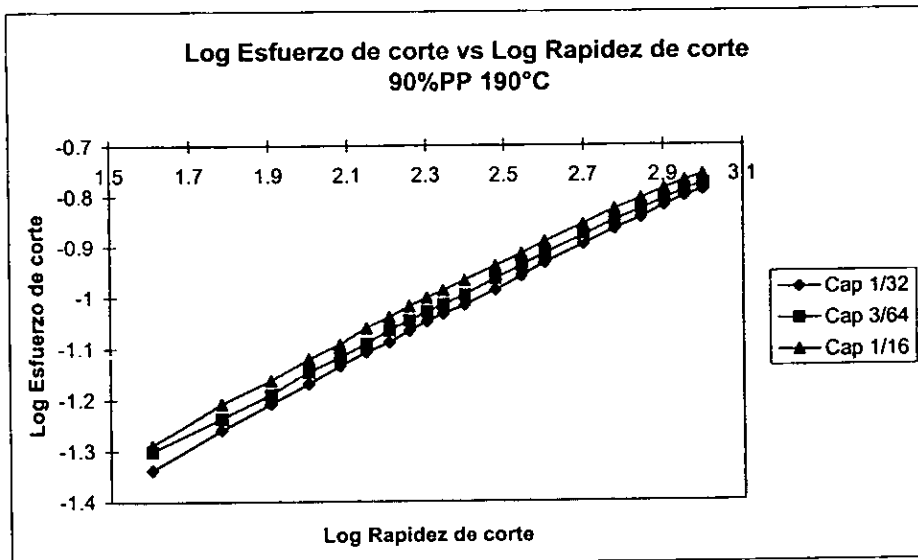


Figura 48

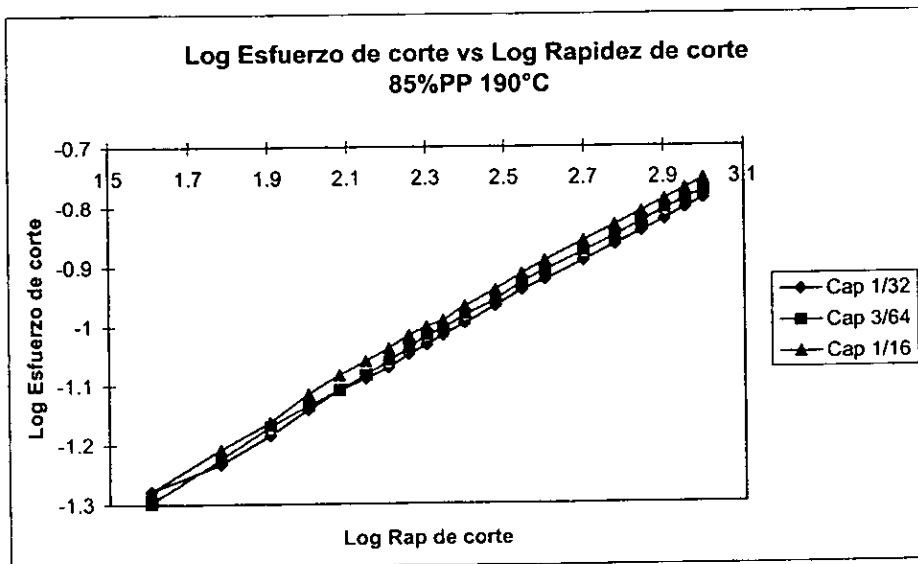


Figura 49

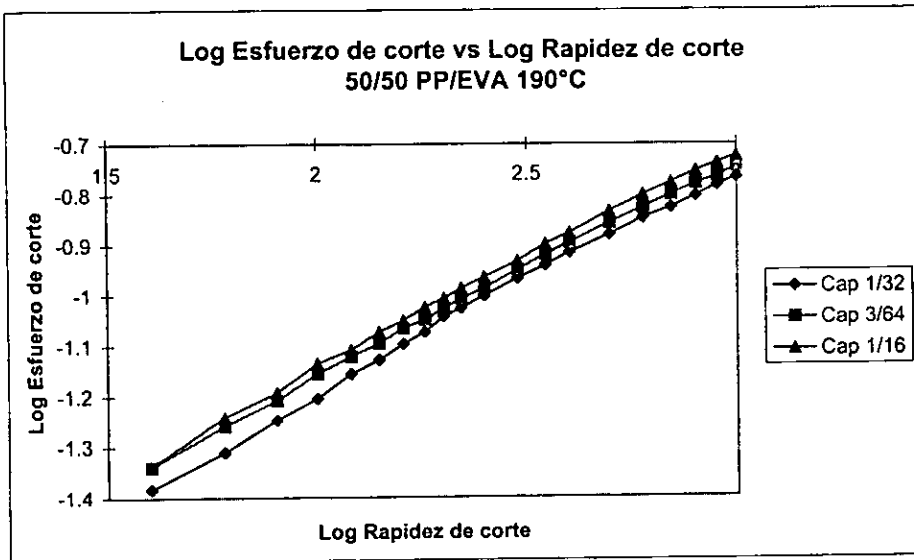


Figura 50

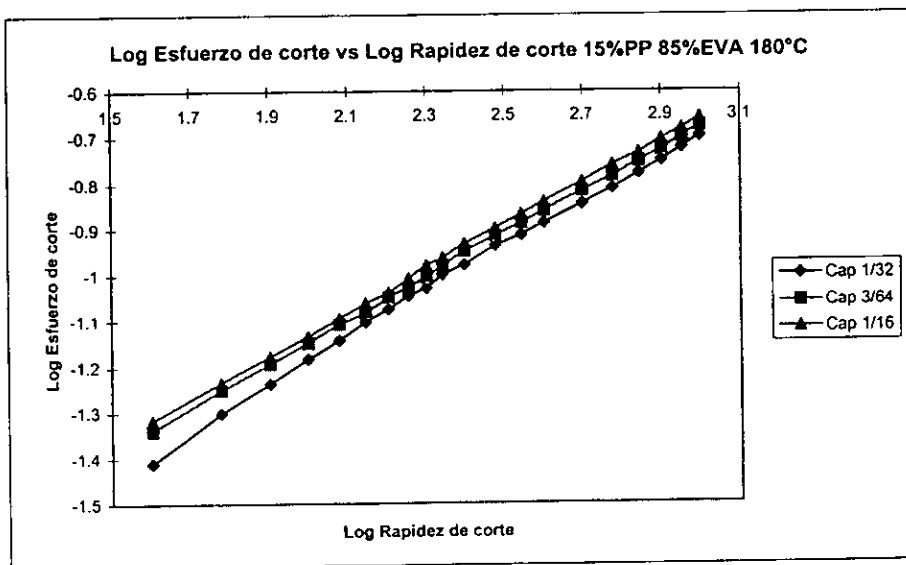


Figura 51

TABLA 1					
Temperatura 225°C					
	100%PP	95%PP	90%PP	85%PP	
Pendiente	0.4022	0.4146	0.4089	0.4588	
Coefficiente de correlación	0.9997	0.9991	0.9986	0.999	
Temperatura 200°C					
	100%PP	95%PP	90%PP	85%PP	
Pendiente	0.3758	0.3971	0.4005	0.3878	
Coefficiente de correlación	0.9996	0.9995	0.9995	0.9997	
Temperatura 190°C					
	100%PP	95%PP	90%PP	85%PP	50%PP
Pendiente	0.4013	0.4173	0.382	0.3664	0.4353
Coefficiente de correlación	0.999	0.9986	0.9989	0.9987	0.9986

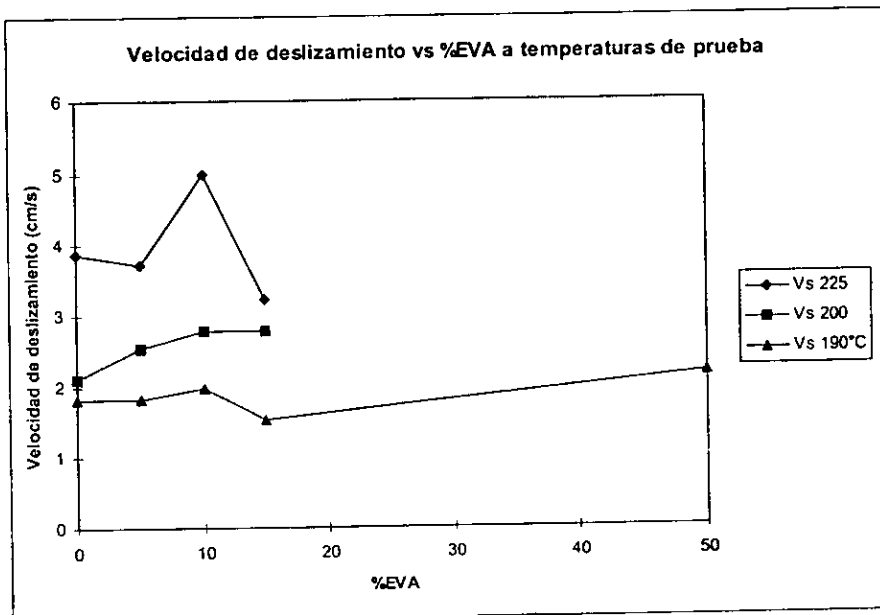


Figura 52

6.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En las muestras de 100%PP hasta 15%PP se observaron los siguientes resultados:

En las gráficas 20 - 33 se observa una separación entre las curvas de flujo de los tres capilares para cada una de las mezclas a todas las temperaturas y en las mismas condiciones de prueba.

Esta separación es característica para fluidos que muestran deslizamiento ya que el capilar de mayor diámetro presenta el mayor esfuerzo de corte y dicho esfuerzo disminuye con la disminución de diámetro de los capilares.

La separación más grande entre estas líneas se da a altas rapidezces de corte, a baja rapidez de corte las tres líneas presentan una tendencia a unirse. El mayor decremento de esfuerzo de corte entre una muestra y la que le sigue en contenido de EVA se da entre el polipropileno puro y la mezcla con 5% en peso de EVA y 95% en peso de polipropileno.

A mayor temperatura se observa una disminución en el esfuerzo de corte para cada una de las mezclas y el polipropileno puro lo que indica que la viscosidad disminuye con el aumento en la temperatura.

El PP puro es el material a quien menos le afectan los cambios en la temperatura con respecto a las mezclas. Por el contrario la muestra con 15% de EVA muestra los cambios más grandes en el esfuerzo de corte con la temperatura.

A una misma temperatura el esfuerzo de corte disminuye a medida que aumenta el porcentaje de EVA.

En las gráficas de velocidad de deslizamiento contra esfuerzo de corte observamos lo siguiente :

La velocidad de deslizamiento depende de la temperatura de experimentación, tal como lo mencionan Valdez, Yeomans y Ayala⁽²⁶⁾, los cuales explican que la influencia de la temperatura en la velocidad de deslizamiento es similar obtenida por los métodos de Mooney y Piau y que se observan diferencias grandes cuando se aplica el Método de Hatzikiriakos y Dealy

La velocidad de deslizamiento (V_s) a las tres temperaturas probadas aumenta al incrementar el esfuerzo de corte como se puede observar en las gráficas 34, 35 y 36. Se presenta evidencia de valores similares en la velocidad de deslizamiento en el trabajo desarrollado por Jiang, Young y Metzner⁽²⁸⁾.

A 190°C se presenta también el comportamiento de la mezcla 50/50 EVA/PP. Como se puede ver en la gráfica 34 la velocidad de deslizamiento para esta mezcla es la mayor de las mezclas y el polipropileno puro.

A 200°C las mezclas de 85 y 90% PP tienen las mayores velocidades (gráfica 35).

A 225°C los esfuerzos de corte que se presentan son aproximadamente un 30% menores que a 200°C. A esta temperatura de prueba, la mezcla con 90%PP presenta la mayor velocidad de deslizamiento (36).

La mezcla con 15% PP y 85% EVA probado a 180°C presenta la menor velocidad de deslizamiento, lo cual indica que la temperatura es un factor muy importante para que se presente en este sistema, figura (37).

Debido a que suponemos que el deslizamiento en el material se debe a la formación de una capa de polímero en contacto con la pared, las variaciones en la velocidad de deslizamiento se pueden deber a cambios en la viscosidad y el espesor de la película⁽²⁸⁾.

Las gráficas de logaritmo de esfuerzo de corte contra logaritmo de rapidez de corte dan aproximadamente una línea recta figuras (38-51) y el valor de la pendiente en todos los casos es menor que 1, por lo que se considera que la mezcla es un fluido pseudoplástico, tabla (1).

La gráfica de velocidad de deslizamiento vs concentración de EVA fue realizada a tres temperaturas de prueba (225°C, 200°C y 190°C), a las dos primeras temperaturas la gráfica se hizo a esfuerzo de corte de 0.11 MPa y para la temperatura de 190°C el esfuerzo de corte utilizado fue de 0.12 MPa debido a que a esta temperatura no fue posible leer a 0.11 MPa figura (52)

En esta gráfica podemos observar que a 225°C la velocidad de deslizamiento es mayor con respecto a las temperaturas de 200 y 190°C, ya que existe influencia de la temperatura en la velocidad de deslizamiento.

Al 10% del contenido de EVA se encuentra un máximo en la velocidad de deslizamiento Vs en tres temperaturas probadas.

Suponemos que el comportamiento del polímero que forma la capa de deslizamiento incrementa la Vs por cambios en la viscosidad o el espesor de la misma.

MORFOLOGÍA

Los estudios de morfología fueron realizados en los extruidos, muestran variaciones con la temperatura y la rapidez de corte. En los cortes transversales de las muestras se observan microdominios distribuidos de forma distinta para las diferentes zonas respecto a la orilla del extruido. En todos los casos aparece una película en el exterior del extruido que envuelve al filamento.

Para la muestra 85%PP/15%EVA a 190°C, se tomaron muestras a baja, media y alta rapidez de corte, para analizar la influencia de esta variable en la morfología del extruido. En la fotografía (1) se observa la muestra de 85%PP a 190°C y rapidez de corte de 40s⁻¹ en la que vemos una capa que envuelve al extruido de aproximadamente una micra de espesor, la cual se dobla hacia el interior del extruido, debido a la forma en que se fracturó la muestra para su observación al microscopio. Después de esta capa, hacia el centro existe una región de aproximadamente una micra en la cual no se observan microdominios. La fotografía (2) presenta microdominios de aproximadamente 0.5 micras y fue obtenida a la mitad de la distancia entre el centro y la orilla de la muestra, lo que será llamado en adelante "a un cuarto de la orilla". La fotografía (3) permite ver los microdominios de EVA en el centro de la muestra. El diámetro de los microdominios se encuentra en este caso entre 0.5 y 1 micra, es decir es superior en promedio a los obtenidos en los otros puntos de la muestra. Se realizó el estudio morfológico para rapidez de corte de 400 s⁻¹ a la mezcla 85%PP y 190°C (fotografías 4, 5 y 6) y a la mezcla 85%PP a 190°C con 1000 s⁻¹ en el extruido que presenta fractura de fundido fotos 7, 8 y 9. Estas dos últimas fotos presentan un comportamiento similar a la primera muestra en la distribución de microdominios y la película envolvente del extruido, en cambio la muestra 85%PP a 190°C que no presenta fractura con 1000 s⁻¹, presenta morfología similar en la zona del centro fotografía (10) y la zona a un cuarto de la orilla (fotografía 11). La película envolvente en este caso presenta un espesor de seis micras y microdominios de EVA alargados en la dirección de la película envolvente (fotografía 12) debido a que el flujo en esta zona no se encuentra completamente desarrollado. En todos los casos la morfología presente en el exterior del

85%PP 15%EVA, Temperatura 190°C
Corte transversal

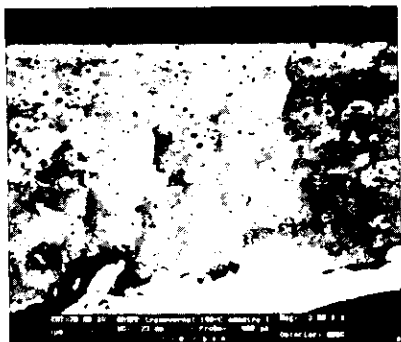


Foto 1

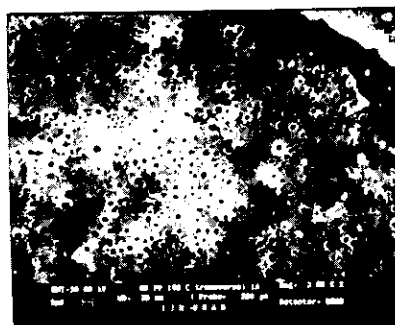


Foto 2

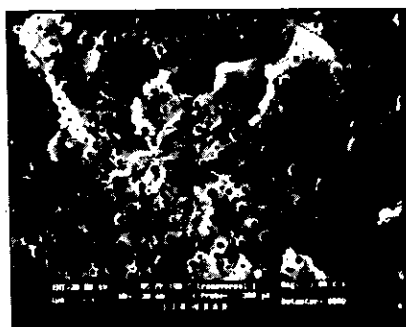


Foto 3

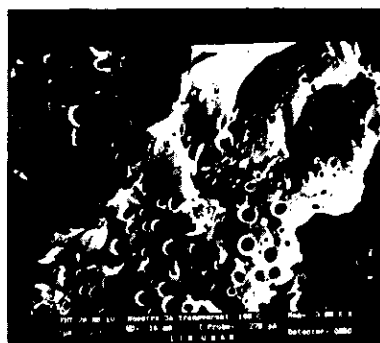


Foto 4

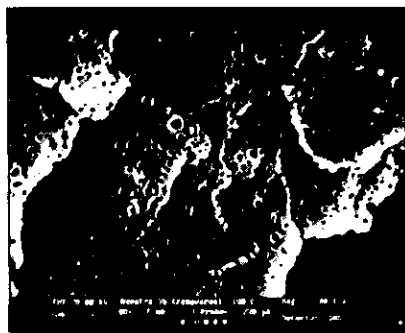


Foto 5

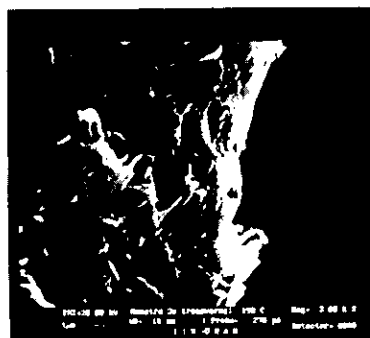


Foto 6

85%PP 15%EVA, Temperatura 190°C
Corte transversal



Foto 7
Extruido fracturado

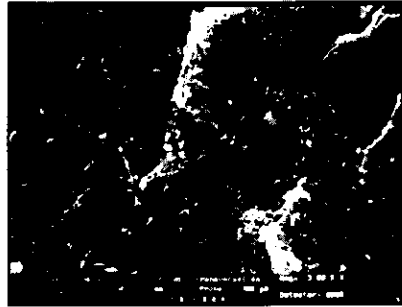


Foto 8
Extruido fracturado

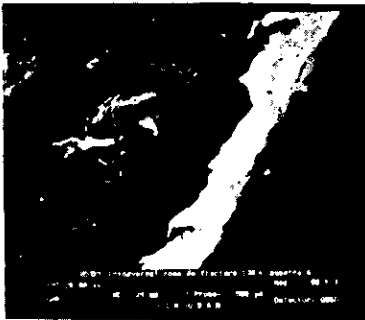


Foto 9
Extruido fracturado

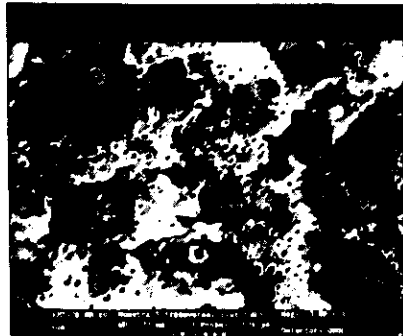


Foto 10
Extruido sin fractura

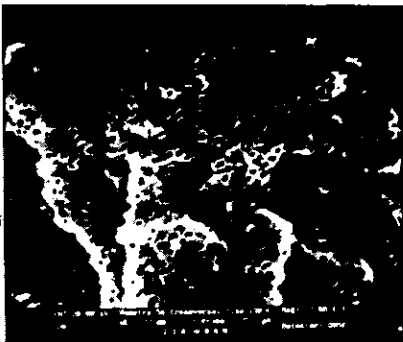


Foto 11
Extruido sin fractura

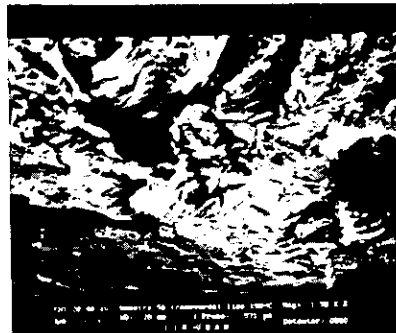
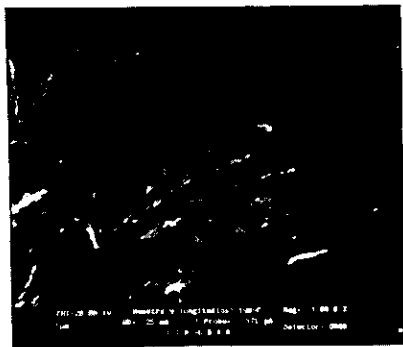


Foto 12
Extruido sin fractura

85%PP 15%EVA, Temperatura 190°C

longitudinal



Corte

Foto 13

Corte transversal

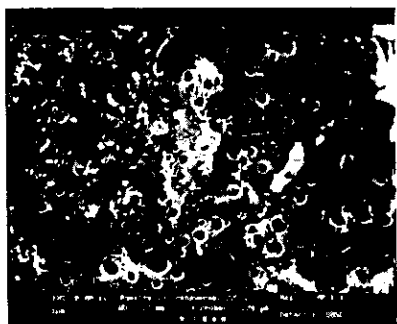


Foto 14

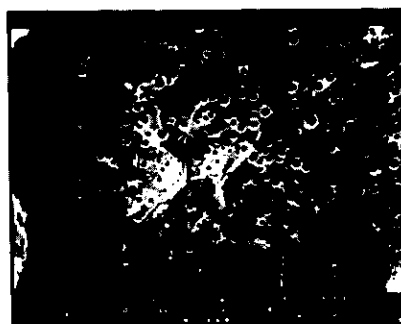


Foto 15



Foto 16

100%PP, Temperatura 190°C
Corte transversal

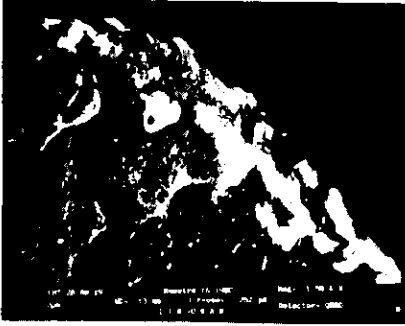


Foto 17

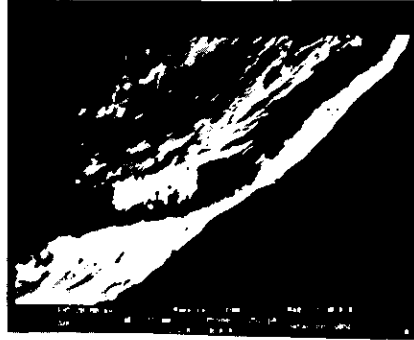


Foto 18

50%PP 50%EVA, Temperatura 190°C
Corte transversal

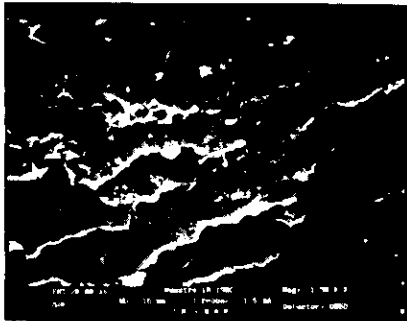


Foto 19

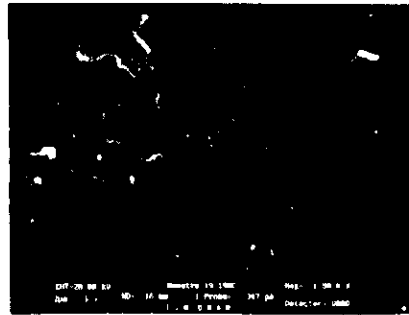


Foto 20

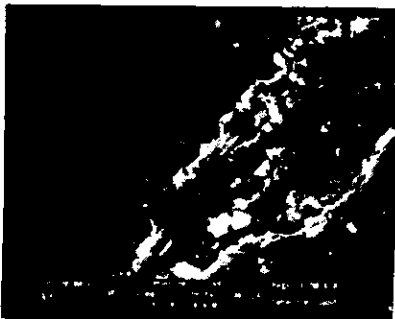


Foto 21

15%PP 85%EVA, Temperatura 180°C

Corte transversal

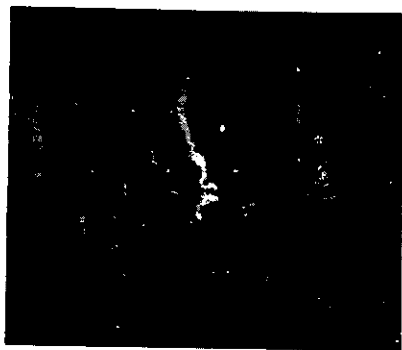


Foto 22

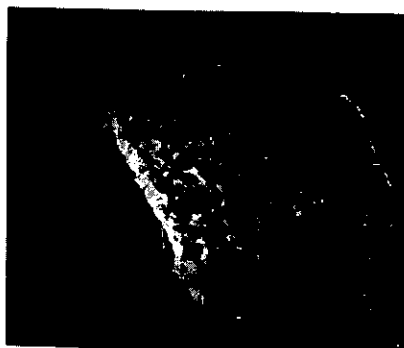


Foto 23

extruido, sobre la película envolvente, se caracteriza por la fotografía (13), no presenta microdominios muy grandes de EVA y en algunas regiones no existen. Para la mezcla 85%PP a 225°C y 1000s⁻¹ se observan microdominios más grandes en el centro (fotografía 14) que a un cuarto de la orilla fotografía (15) y la orilla como se observó anteriormente para esta misma muestra a 190°C. En este caso, el espesor de la capa envolvente es de aproximadamente dos micras. En este caso es posible ver unas líneas de esfuerzo en el sentido de la capa envolvente fotografía (16), como se observa la fotografía (12).

Para la muestra de PP puro se hicieron estudios a 190°C y 1000s⁻¹ y a 40s⁻¹. En ambos casos se observa una película que rodea al extruido de aproximadamente 2 micras de espesor fotografía (17 y 18).

En la mezcla 50/50 EVA/PP a 190°C y 40s⁻¹, se observa en la fotografía (19) los microdominios del centro de la muestra, los cuales son nuevamente mas grandes que en la zona a un cuarto de la orilla fotografía (20). En la fotografía (21) se observa la capa envolvente del extruido. En esta se pueden encontrar microdominios de PP y EVA coexistiendo.

La mezcla 85% EVA 80s⁻¹ y 180°C muestra en la fotografía 22 microdominios en el centro de la muestra de aproximadamente ½ micras de diámetro. En la fotografía 23 se observa la orilla de la muestra que presenta a su vez una capa envolvente del extruido de 3 micras aproximadamente, también se observa una región de la orilla hacia el centro con un ancho de 8 micras aproximadamente la cual no presenta microdominios.

En el caso de la película envolvente para las muestras de 100%PP y 85%EVA, se puede suponer que está formada de PP puro en ambos casos, ya que no fue posible disolverla con tolueno, como ocurre para el EVA y además, dado que se observa en la fotografía 1 que esta película es flexible, se puede considerar que el PP que la forma es de bajo peso molecular ya que no presentó una fractura frágil al preparar la muestra por inmersión en nitrógeno líquido y posterior fractura por impacto, como el resto del extruido.

La morfología de trabajos anteriores de la mezcla PP/EVA⁽²⁷⁾ muestra un aumento en el tamaño de los microdominios al aumentar el contenido de EVA. El

esfuerzo de corte aplicado también tiene efectos en la morfología de las mezclas ya que se incrementa desde 0.32 hasta 4.5×10^4 Pa, posteriormente con un incremento del esfuerzo de corte disminuye hasta 0.26 micras a 1.5×10^5 Pa.

Jiang, Young y Metzner⁽²⁸⁾ supusieron que la capa que se forma al presentarse deslizamiento tiene un espesor constante y pequeño comparado con el diámetro del capilar, así que se asume que el esfuerzo de corte en la pared permanece constante en toda la capa de deslizamiento. Bajo estas condiciones el perfil de velocidad dentro de la capa de deslizamiento es lineal y el espesor de capa δ_s se obtiene de la fórmula siguiente:

$$\delta_s = \frac{V_s \eta_s}{\tau_w}$$

donde:

η_s es la viscosidad de la capa

V_s es la velocidad de deslizamiento

δ_s es el espesor de la capa

τ_w es el esfuerzo de corte en la pared

Ellos supusieron que para sistemas de geles la capa de deslizamiento tiene una viscosidad mucho menor que la del resto del material. Para este sistema se encontró que la capa de deslizamiento es de 0.1 micras, pero la magnitud de la capa depende de cada sistema.

Podemos suponer que el espesor de la capa de deslizamiento varía con la velocidad de deslizamiento y con el cambio de concentración, pero en general el espesor de la capa de deslizamiento en las fotos presentadas es similar. En algunas de ellas podemos observar que la capa de deslizamiento se dobla hacia adentro lo cual indica que no es el mismo tipo de fractura que se presenta en el interior del extruido, probablemente debido a diferencias en el peso molecular.

CONCLUSIONES

- La separación entre las líneas de flujo para las muestras estudiadas indican que existe deslizamiento.

- La velocidad de deslizamiento depende de la rapidez de corte, la temperatura de prueba y la concentración de EVA en las mezclas.

- La presencia de una capa externa que envuelve al extruido confirma la migración de moléculas poliméricas hacia las paredes del capilar.

- La distribución de microdominios en las mezclas indican que los esfuerzos presentes en el flujo influyen en el tamaño de los microdominios presentes en el extruido.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Barnes H. A., Hutton J.F. and Walters K., An Introducción to Rheology, Vol. 3, Aberyswyth, U.K., (1989).
- 2.- Dealy J. M., Rheometers for Molten Plastics, A Practical Guide to Testing and Property Measurement, New York, (1982).
- 3.- Sobotka Z., Rheology of Materials and Engineering Structures, Vol. 2, Aberyswyth, U.K., (1987).
- 4.- Téllez Schmill Rodolfo, "Determinación de la viscosidad extensional para polímeros fundidos", Tesis U.N.A.M. (1994).
- 5.- Van Wazer, J. R., Viscosity and Flow Measurement, Interscience, (1966).
- 6.- Charley, R. V., Melt flow indexing of Polypropylene, British Plastics, Vol.34, 476-488, (1961).
- 7.- Cogswell, F. N., Polymer Melt Rheology, A Guide for Industrial Practice, London, (1981).
- 8.- Norma ASTM D1238
- 9.- Whorlow, R.W., A.R.C.S., Rheological Techniques, England, (1980).
- 10.- Larson, R.G., Rheol. Acta, Vol. 31, No.3, 216-261, (1992).
- 11.- Scholwaller, W.R., J. Non-Newt. Fluid Mech., Vol. 29, 25-36 (1988).
- 12.- Piau, J.M., El Kissi, N., Rheol. Acta, Vol. 34, 40-57, (1995).
- 13.- Pérez González José, Estudio de las inestabilidades de flujo en capilares y su relación con las distorsiones en polietilenos extruidos, Tesis Doctoral, I.P.N. (1997).
- 14.- Vega, A. M. L. A., Méndez, S. A. F., Rojas, T. B.J., Pérez, T. L., Pérez, G. J., Tejero, A. J. M., Un método de evaluación del espesor de la capa de deslizamiento en el flujo de Poiseuille, VIII Congreso Nacional de Polímeros, (1995).
- 15.- Funatsu, K. And Sato, M., Proc. IX Intl. Congress on Rheology, Vol. 3, 539-541, México, (1984).

-
- 16.- Knappe, W. And Krumböck, Proc IX Intl. Congress on Rheology, Vol. 3, 417-424, México, (1984).
 - 17.- Knappe, W. And Krumböck, Rheol. Acta, Vol. 25, 296-307, (1986).
 - 18.- Meijer, H.E.H. and Verbraack, C.P.J.M., Pol. Eng. and Sci., Vol. 28, No.11, (1988).
 - 19.- Kiljanski, T., Rheol. Acta, Vol. 28, 61-64, (1989).
 - 20.- Mourniac, Ph., Agassant, J.F. and Vergnes, B., Rheol. Acta, Vol. 31, 565-574, (1992).
 - 21.- Hatzikiriakos, S.G. and Kalogerakis N., Rheol. Acta, Vol. 33, 38-47, (1994).
 - 22.- Georgious, C. G., Rheol. Acta, Vol. 35, 39-47, (1996).
 - 23.- Georgious, C. G., Rheol. Acta, Vol. 35, 531-544, (1996).
 - 24.- Wang, S-Q. and Drda, P.A., Rheol. Acta, Parte 3, Vol. 36, 128-134, (1997).
 - 25.- Dealy, J. M., Wissburn, K.F., Melt Rheology and its Role in Plastics Processing, New York, (1990).
 - 26.- Valdez, M.A., Yeomans, L., Montes, F., Acuña, H., Ayala, A., Rheol. Acta, Vol. 34, 474-482, (1995).
 - 27.- Gupta, A.K., Ratnam, B.K. and Srinivasan K.R., J. App. Pol. Sci., Vol. 46, 281-293, (1992).
 - 28.- Jiang, T.Q., Young, A.C. and Metzner, A.B., Rheol. Acta, Vol. 25, 397-404, (1986).