

00587



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN INGENIERIA

UN MODELO CON MICROESTADOS PARA UNA MALLA TRANSITORIA

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE :

DOCTOR EN INGENIERIA QUIMICA

MATERIALES (POLIMEROS)

P R E S E N T A

M. EN I. EDUARDO RINCON AGUILAR

DIRECTOR DE TESIS: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CODIRECTOR DE TESIS: DR OCTAVIO MANERO BRITO

TUTOR: DR. ANGEL ENRIQUE CHAVEZ CASTELLANOS

m. 345330



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Comité Académico

Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM

Fecha: 30/ Ene./ 2005

Presente

Por este conducto solicito se aprueben los cambios en la integración del jurado para la presentación de mi examen de grado, que por los motivos expresados en la hoja anexa, mi comité tutorial considera conveniente realizar, de tal manera que podría quedar conformado por los miembros aquí propuestos.

Alumno: **Eduardo Rincon Aguilar**

Número de Cuenta: **8237729-2**

C. de Conocimiento: **Ing. Química**

Semestre de Ingreso: **2000-3**

Plan de Estudios: **05-5039**

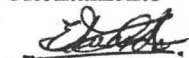
C. Disciplinario: **Polímeros**

Fecha de Nac.: **09-septiembre-1965**

Jurado Actual	Grado - Nombre	Jurado Propuesto	Grado - Nombre
	Dr. Octavio Manero Brito	Presidente	Dr. Angel Enrique Chavez Castellan
	Dr. Roberto Alexander Katz	1er vocal	Dr. Roberto Alexander Katz
	Dr. Fernando Bautista Rico	2do vocal	Dr. Fernando Bautista Rico
	Dr. Jose Roberto Zenit Camacho	3er vocal	Dr. Jose Roberto Zenit Camacho
	Dr. Luis Vicente Hinestroza	Secretario	Dr. Luis Vicente Hinestroza
	Dr. Humberto Vasquez Torres	1er sup.	Dr. Humberto Vasquez Torres
	Dr. Luis Miguel Trejo Candelas	2do sup.	Dr. Luis Miguel Trejo Candelas

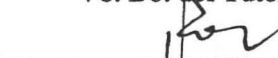
Título de la Tesis: **Un modelo con microestados para una malla transitoria**

Atentamente



Firma del Alumno

Vo. Bo. del Tutor Principal



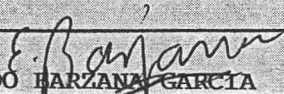
Dr. Rafael Herrera Najera
 (en representación del Comité Tutorial)

Teléfono(s): **58-13-76-98** Correo Electrónico: **viaroslav@hotmail.com**

Para ser llenado por el SACC.

Se recomienda su aprobación: SI NO

Observaciones y/o modificaciones:


 DR. EDUARDO BARZANA GARCIA

Nombre y Firma del Presidente del SACC

Fecha: Febrero 3, 2005.

Para ser llenado por el Coordinador del Programa.

Aprobado: SI NO

Observaciones y/o modificaciones:


Dr. Wilfrido Rivera Gómez Franco
 Coordinador del Programa

18 de febrero 2005
 Fecha de aprobación del CA

MÉXICO D.F., junio de 2005

JURADO

PRESIDENTE	Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos
1er. VOCAL	Dr. Roberto Alexander Katz
2do. VOCAL	Dr. Fernando Bautista Rico
3er. VOCAL	Dr. José Roberto Zenit Camacho
SECRETARIO	Dr. Luis Vicente Hinestroza
SUPLENTE	Dr. Humberto Vázquez Torres
SUPLENTE	Dr. Luis Miguel Trejo Candelas

Diese Abschlussarbeit ist herzlich für:

Meine Oma „Maria Nabor Aguilar Jerónimo“

Und meine Mama „Ma. Isabel“

Meine Oma sagte mir oft: wenn jemand geboren wurde, wurde auch ihre Partnerin irgendwo auch geboren.... Aber wenn er oder sie früh stirbt, dann bleibt der oder die andere allein und muss weiter bleiben.

Immer wenn ich etwas kaufe oder Geld verdiene, denke ich an meine Oma und ich sage zu mir: „Das wäre für sie“. Aber sie ist nicht mehr mit mir und diese Lage ist sehr schwierig, anzunehmen.

Al paso de los años me ha sido cada vez más difícil continuar en este camino; son muchas las presiones que se tienen que soportar y las cosas a las que se tiene que renunciar, sin embargo he disfrutado mucho cada día que me ha sido posible continuar haciendo lo que me gusta.

Debo agradecer en primer lugar a Dios por estar a mi lado en cada paso de mi vida. A mi mamá, por que su apoyo que ha sido siempre incondicional, al Dr. Rafael Herrera Najera que me ayudo sin dudar. A mi amigo Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos que acompaño cada paso del desarrollo del trabajo con excelentes comentarios, críticas y sugerencias, al Dr. Octavio Manero Brito que me proporciono valioso material, críticas y cuyas observaciones agudas me proporcionaron criterios muy valiosos para concluir esta tesis.

Quiero agradecer a La Universidad Nacional Autónoma de México que me proporciono los medios para desarrollarme, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca-crédito que amablemente me otorgo para la realización de este trabajo. A mi Abuelo José Rincón por brindarme el cariño que me permite superar los momentos mas difíciles de la vida.

A la nación Purembe por ser un ejemplo de fuerza, orgullo y lucha ante las adversidades y que enfrenta día con día la amenaza constante de perder su identidad su lengua y su historia.

Espero que este trabajo sea digno de los logros de la familia Rincón que dios ha bendecido con grandes hombres y mujeres.

Finalmente espero que este trabajo les guste y sea de utilidad a mis Amigos y a mis compañeros de la universidad:

Gabriel Cevallos, Rodolfo Téllez, Martha Hernández, Lety Loza, Paulina Dehesa, Julieta Guadarrama, Paty Moreno, Eduardo Aguilera, al Mago Víctor Hugo, Bolitas y Yair, Carlos y Edgar Hernández, Guillermo Espinosa, Guillermo Medina, José Luis Alvarado, Alfredo López-Lena, Sergio Ruiz, Paty Guadarrama, Adriana Escobedo, Irma, Lulú, Анна и Владимир Дакин, Лена и Владимир Басюк, Alejandra Soriano, Blanquita Rojas, Heidy Ramírez, Adriana Roldan, Vianey, Lucy, Arturo Mendoza, Edson, Rene, Enrique Soto, Fausto, Vanessa Vargas, Selene Chávez, Luis Acosta, Israel, Arturo el Matemático y a todos los que mi mala memoria perjudico.

Jimbaŋi Eiatsperakua Tata Jesukristueri

Na enġa ŝani k'eri ambēka Karakata (Lk, 6:23)

Asl jama je tantiarini eskani ji juḡaska para ŝerentani leini ka uandajtsakpiticheri karakatechani. No juḡaskani ŝerentani sino kumplirini enġa karakata jaka.

Na enġa jindēka para komariŋi (Lk, 11:2-4)

Ka ekari komarijaka Diosani, asl jama isl uni komueska isku aparicha enġaksal p'indejka aŋaŝuḡitini komariŋi tiostēcharisla ka plasecharisla paraka k'uiripuecha eŝeaka, jimboka jiksani sesi jimbo aḡislaŋga eskaksal ts'ama meiamuŋantaskia.

Per t'u ekari komariŋi jamäka, inchanta chiti k'umanchikuaḡu ka mikanta puertani, ka jima komari chiti Tätiŋi enġa no nema eŝejka. Ka chiti Täti enġa eŝejka ambe enġa k'uiripuecha no eŝejka, meiamutätikini iaminduechani japarini.

Nani enġa na jindēka para sesi jimbo jatsikuaḡiŋi (Lk, 12:32-34)

Asl jama je patsakuaḡiŋi chäri jatsikuaḡikuani paḡakpiniḡu jimaŋga seperi aḡajka, ka jimaŋga tiamu k'urejka, ka jimaŋga kuaḡukpiticha inchatspijka ka petatspiŋksal ambe, sino patsa je chäri jatsikuaḡikuani auandaḡu, jimaŋga seperi no aḡajka ka nijtu tiamu k'uereni, ka jimaŋgaksal kuaḡukpiticha no inchatspijka ka ni slpatspiŋksal ambe, jimboka nani enġa jauaka chäri jatsikuaḡikua, jimajtu jauka chäri mintsita.

Quand les hommes étaient des enfants
Ils se sont posé des questions exactes au sujet de la nature
Pourquoi est-ce que les oiseaux volent?
Pourquoi est-ce que le ciel est bleu?
Alors leurs parents les envoient à l'école
Où ils ont appris à être d'utiles avocates ou ingénieurs
Mais quelques-uns refusent de grandir
Et ils deviennent des Physiciens.

Ekaks tzigueriti sapichuek

Husindiks mamar kurangorekoren

Andiksis kuinuich kárasdiks?

Andi aguanda azuleski?

Āastatembech axáasdiskis eskuelaru

Nani emangaks jorengoreak,

Parakaks jindeeguak tsinápari o Licenciado ambe;

maruks nouekasin mohtakun eratsekua

Kajindé etix fisikuecha.

GDY LUDZIE SĄ DZIEĆMI ZADAJĄ
SZCZEGÓŁOWE PYTANIA O PRZYRODĘ
DLACZEGO PTAKI LATAJĄ ?
DLACZEGO NIEBO JEST NIEBIESKIE ?
POTEM RODZICE POSYŁAJĄ JE DO SZKOŁY,
GDZIE NAUCZYCIELE UCZĄ JE
I WKRÓTCE ZOSTAJĄ ONE ADWOKATAMI ALBO LEKARZAMI.
ALE NIEKTÓRZY NIEKTÓRE Z NICH NIE CHCĄ DOROSNAĆ
I ZOSTAJĄ FIZYKAMI.

וְעַל כֵּן יִשְׁמַח אֱלֹהֵינוּ בְּיָמֵינוּ

וְיִשְׂמַח בְּעַמּוֹתָנוּ וְיִשְׂמַח

בְּעַמּוֹתָנוּ וְיִשְׂמַח בְּעַמּוֹתָנוּ

וְיִשְׂמַח בְּעַמּוֹתָנוּ וְיִשְׂמַח

בְּעַמּוֹתָנוּ וְיִשְׂמַח

בְּעַמּוֹתָנוּ וְיִשְׂמַח

בְּעַמּוֹתָנוּ וְיִשְׂמַח

בְּעַמּוֹתָנוּ וְיִשְׂמַח

Я долго думал, чем предварить мою диссертацию. На конец я решил написать маленькую историю, которую моя бабушка несколько раз мне рассказывала:

С начал я вас с ней познакомлю, её звали Мария Набор Агилар Геронимо, она родилась 12 июля 1906 г. и ушла к богу 14 мая 2002 г. Теперь я вам перескажу её рассказ.

Я очень хорошо помню мою маму. Вспоминаю, какие у неё были волосы. Моя мама была высокая и красивая. Её звали Хуана Херонимо Росас. Она меня говорила, что мне нужно уметь готовить обед и убирать дом. Я с удовольствием делала эту домашнюю работу, потому что любила маму и понимала, что для неё было трудно содержать нас одной. Когда революция началась, один бандит, которого зовут Чавэс, ездил по сёлам. Иногда бывал и в нашей деревне, тогда его солдаты грабили мирных жителей. Забирали еду. Угоняли женщин. Тогда моя мама решила уехать жить в Уруапан. Уруапан это маленький город, которые находится 50 км от Чарапана.

Моя мама, мой врат Салвадор, моя маленькая сестра Грегория и я вышли из Чарапана в десять часов ночь. Нам нужно было идти всю ночь потому, что моя мама слышала что, у людей нет возможности ходить днём, чтобы Чавэс их убивал. У моей мамы был один двоюродный брат, которого звали Эстебан Агиларю Он сказал ей что им не надо уходить никуда, потому что эта земле принадлежит им.

Мы пришли в Уруапан к женщине, которая мою маму пригласила у неё жить. Мы у неё остались три года, Мы играли, мая мама работала на заводе, где делено Чаранду, Чаранда это мичоаканский виски. Но после нескольких недель женщина, которая пригласила нас жить у неё, начала терять терпение. Это было нормально потому что жить долго у кого ни будь очень трудно. Тогда мама попросила разрешения жить на заводе, где она работала, и мы переехали жить туда, и там остались на три года. После этого мы вернулись обратно в Чарапан.

Zuerst möchte ich Gott danken, weil er mir die Gelegenheit gab, meine Abschlussarbeit zu schreiben und mit meiner Oma jetzt zu leben. Jetzt möchte ich über meine Kindheit bei meinen Großeltern schreiben.

Ich war vier Jahren alt, als meine Großeltern und ich nach Mexico zurück kamen. Hier lebten wir in einem kleinen Haus im Stadtzentrum, mein Opa und ich gingen abends zum Flughafen, der in der Nähe war, spazieren gehen. Dort unterhielt er sich mit Mechanikern, die schon pensioniert waren, während ich spielte ich mit Werkzeugen den Mechanikern.

Mein Großvater war für mich nicht nur ein Lehrer, sondern ein Freund, er erzählte mir über die Revolution, die Religion und das Universum.

1980 starb mein Großvater. Diese Erfahrung war die schlechteste meines Lebens aber damals fing ich an, den Tod zu begreifen. Danach hatte ich am meisten Kontakt mit meiner Oma, trotzdem diskutierte ich mit ihr wegen dem Essen oder der Hausausgabe, weil ich ein schlechter Student war und ich wollte Vegetarier werden.

An der Universität studierte ich und sie dachte, dass, wenn ich die Universität beendete, konnte ich viel Geld verdienen, aber ich wollte ein Forscher werden und dazu brauchte ich zumindest noch acht Jahre, deswegen fühlte sie sich enttäuscht.

Mit neunundachtzig sagte sie oft mir, dass sie bald sterben würde und ich antwortete ihr, dass niemand weiß, wann er gestorben wird. Ich dachte, dass sie mit mir mehr Zeit verbringen wollte.

Vor wenigen Monaten war sie krank und sie sagte noch einmal, dass sie bald sterben würde und ich antwortete wieder, dasselbe sie niemand weiß, wann er gestorben würde, aber ich wusste, dass sie keine Zeit genug und ich sagte ihr: „Unsere Eltern sind schon tot und wir werden mit ihnen sein, deswegen müssen wir stark sein, wenn diese Zeit kommt. Wenige Wochen später starb sie.“

"¡Cómo me gustaría aprender a dibujar mejor! Hacerlo bien requiere tanto esfuerzo y perseverancia... A veces los nervios me llevan al borde del delirio sólo es cuestión de batallar sin descanso con una autocrítica constante e implacable. Pienso que crear mis grabados sólo depende de querer realmente hacerlo bien. En su mayor parte algunas cosas como el talento son naderías. Cualquier escolar con unas pequeñas aptitudes podría dibujar mejor que yo. Lo que normalmente falta es el deseo incontenible de expresarse, apretando los dientes con obstinación y diciendo "aunque sé que no puedo hacerlo, sigo queriendo hacerlo".

"La división regular del plano en figuras congruentes que evoquen en el observador una asociación con un objeto natural familiar, es uno de esos problemas o pasatiempos que generan pasión. He trabajado en este problema geométrico multitud de veces a lo largo de los años, intentando resolver distintos aspectos cada vez. No puedo imaginar lo que mi vida hubiera sido si no hubiera encontrado nunca este problema; se puede decir que estoy locamente enamorado de él, y sigo sin saber porqué".

Maurits Cornelis Escher

Sueño

Las paredes por luz heridas presenciaban mi languidez, estaba ahí, yaciendo en mi habitación en esa noche única, con la mirada perdida en las alturas, así, ausente, inconsciente y un poco muerto. No fue un sueño, era la realidad de permanecer en vela, mientras la puerta gemía un poco cada instante impulsada por corrientes desconocidas que habían anidado en la noche; súbitamente, la puerta comenzó un viaje inusitado hacia el interior y un crujido interminable viajaba y la acompañaba, ese sonido no podía ser más que el placer de un demonio que sólo soportaba la lentitud de un largo gemido, ¡demasiado sería un instante para terminar con tal placer!. Al final del infinito llanto, la puerta develó la oscuridad rasgada y sólo permanecieron sombras miserables en sus escondrijos, eran los restos de la noche que convertida en negrura había cedido ante la claridad mortecina de la luna, ¿qué terrores han huido de mis ojos?, pensé, y egoístas, se arrastraron a sus miserables fuentes, era el reino de la soledad que como una sombra helada permaneció en los rincones de mi casa y mi alma. No sabía que sobrevendría a tal escrutinio quizás fue el reflejo del tormento que habita en mis entrañas y así, inadvertidamente, se reflejó en mis palabras.

Lentamente me incorporé, mi piel estaba fría en premonitorio adelanto del destino que habría de cernirse con lustrosas alas, temí avanzar hacia la angustiante sala que a mi alma atrapó, de interminables tramos brotaron los pasillos, al extremo se encontraba una escalera que colgaba y serpenteaba desvaneciéndose en un profundo pozo de olvido, ¿cuándo? o ¿porqué?, comencé a bajar no tiene respuesta, pero no habría retorno y mis piernas comenzaron a desaparecer palmo a palmo en las garras del abismo que se extendía interminable, el anhelo era no existir, pero el murmullo de gruesos tablones me recordaban mis pasos, encadenando mis sentidos y advirtieron del camino sin retorno que la espera atrapó, mi cuerpo se extinguió como una llama antigua, ya no importo más la vida pero el dolor acompañaba cada paso y oprimía más mi pecho y me ahogó, apagando así mi vida con un chasquido indiferente y como podía saber del encuentro con la inevitable muerte que en un sueño reveló su rostro.

ÍNDICE

Abstract	1
Resumen	2
I Introducción	3
II Desarrollo del Modelo	6
II.1 Modelo de redes transitorias	6
II.2 Modelo	6
II.3 Microestados	7
II.4 Distancia promedio entre nodos	10
II.5 Ecuaciones cinéticas	14
II.5.1 Sistema diluido	19
II.5.2 Sistema concentrado	20
III Flujo Cortante Simple	22
III.1 Función de distribución de configuraciones	23
III.2 Tensor de configuraciones	24
III.3 Ecuaciones de los segundos momentos	25
III.4 Esfuerzo	27
IV Resultados	30
IV.1 Método de solución	30
IV.2 Modelo clásico de redes transitorias	32
IV.3 Estado estacionario	34
IV.4 Estado transitorio	38
IV.4.1 Relajación de esfuerzos	39
IV.4.2 Esfuerzo transitorio	44
IV.4.3 Distancia entre nodos	48

IV.4.4	Número de nodos	50
IV.4.5	Microestados	51
IV.4.6	Diferencias de esfuerzos normales	54
IV.5	Parámetros cinéticos	55
IV.5.1	Parámetro A	55
IV.5.2	Parámetro B	58
IV.6	Tixotropía	59
IV.6.1	Perfiles-escalera para la rapidez de deformación	60
IV.6.2	Perfiles-rampa para la rapidez de deformación	64
V	Generalización	69
V.1	Huecos en una malla transitoria	69
V.2	Malla de Bethe	71
VI	Conclusiones	74
VII	Apéndices	77
A	Ecuación de movimiento para los segmentos de la red	77
B	Ecuación de continuidad	78
C	Modelo de Vaccaro y Marrucci	79
VIII	Bibliografía	83

ABSTRACT

In this work, the two dynamics of a transient network are analyzed with a model that includes two coupled kinetic processes describing the rheological behavior of complex fluids. Five microstates are defined, representing the complexity of interactions among the macromolecules suspended in a Newtonian fluid. These microstates represent statistical networks with varying entanglement density, such as a dense entangled network in one extreme, and free chains or dangling ends (pendant chains) on the other extreme. It is assumed that the energy barrier required to modify the complexity of the system can be provided by the flow, and that the flow-induced change in the network complexity is modeled as a coupled kinetic scheme constituted by a set of reversible kinetic equations describing the evolution of the microstates. The average concentration of microstates at a given time defines the maximum segment length joining the entanglement points in the transient network. The rheological material functions are calculated according to the classical statistical description of a transient network, but with a variable maximum segment length (variable extensibility) which is a function of the kinetics of the microstates. The model predicts shear-banding in steady simple shear and time-dependent non-linear rheological phenomena, such as thixotropy, stretched exponential relaxation and other interesting responses of complex fluids.

RESUMEN

En este trabajo se utiliza el concepto de malla transitoria para describir las propiedades reológicas de una solución con polímero, para ello se propone un modelo para la dinámica de formación y destrucción de segmentos, donde la distancia entre nodos es función de los microestados que se forman al interactuar las moléculas. Para ello se postula que cinco microestados son suficientes para describir todas las posibles configuraciones que presentan las moléculas en una solución con un solvente newtoniano cuando fluye; estos microestados representan estadísticamente una malla con una densidad de segmentos variable. Se considera tanto el caso donde la malla se encuentra completamente estructurada, como el caso contrario, donde la malla transitoria se degrada y las cadenas se encuentran alineadas por la acción del flujo sin interactuar.

De acuerdo al modelo que se presenta, la barrera energética para la degradación de la red es superada por la acción del flujo y la energía para la regeneración es proporcionada por la agitación browniana.

Los mecanismos de creación y destrucción de estructuras en la red están descritos por un conjunto de ecuaciones cinéticas donde la disipación viscosa induce la degradación de la red transitoria y la temperatura provoca la regeneración de la red a través de la ecuación de Arrhenius. Las concentraciones instantáneas de los microestados definen la distancia entre nodos máxima y esta se calcula promediando las distancias entre nodos que corresponden a cada estructura.

Los segmentos que forman la red pueden deformarse como resortes, debido a la acción del flujo de acuerdo a la ecuación de Warner (modificada con la definición de la distancia máxima variable entre nodos).

Las propiedades reológicas de la solución son descritas en flujo cortante simple considerando que la distancia máxima de elongación es función de los cinco microestados. El modelo predice una curva cúbica en el esfuerzo en régimen estacionario, cruces en las curvas de tixotropía, elongación exponencial en la relajación de esfuerzos y otras interesantes propiedades que se observan en fluidos complejos.

I INTRODUCCIÓN

Un modelo es una idealización de la realidad¹ que busca describir los aspectos que más nos interesan de un sistema. Se denomina sistema a una zona delimitada del espacio y a los objetos físicos que se encuentran dentro de ella, los límites pueden ser barreras físicas o imaginarias trazadas en el espacio y pueden ser fijos o móviles; estos, a su vez, pueden ser impenetrables o no, y en caso de ser penetrables, debe de especificarse la manera en que la materia o energía se transporta a través de ellas. El sistema se caracteriza además definiendo las propiedades de los elementos que se encuentran en su interior.

Para facilitar el análisis de un sistema, éste puede dividirse en subsistemas más simples. Con el fin de lograr este objetivo, se buscan patrones que se repiten y que representan un número finito de dichos subsistemas; si estos son elegidos adecuadamente, la suma de una propiedad sobre todos ellos debe ser la misma que en el sistema completo; estos subsistemas se conocen como microestados^{1,2}.

El movimiento de los fluidos es uno de los fenómenos que se a intentado comprender a través de modelos, sin embargo muchos años de investigación dedicados al estudio de fluidos no se han podido explicar completamente muchas de las propiedades que estos presentan. Para describir las propiedades reológicas de una solución se han utilizado diferentes tipos de modelos:

Los modelos basados en simulación browniana^{3,4}, enfrentan el problema de describir el comportamiento de un sistema compuesto por muchas partículas. No obstante, con el desarrollo de computadoras con mayor capacidad de calculo, ha sido posible hacer mejores predicciones^{5,6,7}. En la medida en que el número de moléculas consideradas crece, se buscan entender la dependencia entre la deformación de las moléculas (cambios en la orientación, y/o elongación) y su consecuente influencia en las propiedades de flujo, en función de propiedades como la interacción hidrónica, radio de giro⁸ por un lado, y por el otro en propiedades individuales de las moléculas como la longitud, el peso, la concentración etc. Algunos trabajos han logrado hacer predicciones como la difusión, tiempos de relajación, volumen de exclusión y fluctuación de las interacciones hidrodinámicas⁹. Y la descripción teórica de algunos experimentos como la fractura en de poliestireno

en flujo extensional¹⁰ han sido tratados con algún éxito. Para ello estos modelos definen parámetros moleculares¹¹.

Los modelos del medio continuo poseen parámetros que representan la influencia de las moléculas sobre las propiedades mecánicas de la solución, pero no consideran las propiedades individuales de éstas y tampoco la estructura interna del material¹²: Algunos modelos del medio continuo poseen parámetros determinados a través de simulación browniana lo cual permite hacer predicciones más realistas, pero las simulaciones están limitadas a un número pequeño de moléculas y a condiciones muy idealizadas.

El modelo de redes transitoria fue desarrollado inicialmente por Green y Tobolsky¹³ para líquidos que contenían polímeros enredados. El modelo así concebido no predecía viscosidad cortante o adelgazamiento a alta rapidez de deformación, Brapoulos and Mc Hugh¹⁴ demostraron que propiedades como el adelgazamiento al corte podía ser predicho considerando que el movimiento es no-afín. Por otro lado Tanaka y Edwards¹⁵ propusieron una cinética para la red transitoria considerando uniones susceptibles a asociarse a través de un mecanismo de reptación, ellos supusieron que las uniones pertenecían a dos tipos de cadenas: las activas y las puntas sueltas, aun que no consideraron la existencia de ciclos. En los trabajos basados en el modelo de malla transitoria, se considera que las cadenas se distribuyen de forma normal (gaussiana). En cuanto a los mecanismos de creación destrucción de segmentos, Tanaka y Edwards suponen que existe un potencial de ruptura de uniones y que la regeneración es de alguna manera función de la temperatura, recientemente se han desarrollado modelos basado en el modelo clásico de mallas transitorias que utilizan información obtenida con simulación de malla de Monte Carlo para calcular los parámetros del modelo¹⁶. El modelo de Vaccaro y Marrucci¹⁷, supone que existen dos tipos de poblaciones para las cadenas: Las activas (que son las que forman parte de la red) y las puntas sueltas; pero no considera la existencia de ciclos o cadenas sin asociar; ellos consideran que el número de cadenas que pertenecen a ambas categorías no cambia y no consideran la existencia de estructuras complejas (altamente simétricas), de acuerdo con Vaccaro y Marrucci deformación de las cadenas activas es afín.

En este trabajo se desarrolla un modelo para una solución con polímero lineal; la hipótesis es que en este tipo de sistemas también es posible conocer las propiedades reológicas de la solución a través de un conjunto finito de microestados. Para ello se proponen cinco microestados fundamentales que representan todas las posibles conformaciones que una red transitoria puede presentar cuando es deformada o fluye. Así, la respuesta del sistema ante una deformación depende de las contribuciones de cada una de las moléculas y de las interacciones que ocurren entre ellas y con el disolvente. Estos microestados consideran tanto la presencia de segmentos dentro de la malla transitoria como de la existencia de las puntas sueltas, pero considera que los segmentos entre nodos pueden cambiar de una configuración a otra y que el número de configuraciones también se modifica.

La concentración de los cinco microestados ésta descrita por un conjunto de ecuaciones cinéticas, según el cual la degradación de las estructuras es proporcional a la disipación viscosa y la regeneración es función de la temperatura.

A diferencia del modelo de redes transitorias clásico^{13, 18, 21}, en este trabajo se propone que la distancia entre nodos máxima instantánea es una cantidad variable y se obtiene promediando la distancia entre nodos de todos los microestados presentes en un instante particular. Con esta suposición se encontró que al relacionar los microestados con el esfuerzo a través de la ecuación de Warner modificada^{19, 20}, se pueden predecir propiedades tales como la tixotropía y un mecanismo viscoso asociado a la degradación de estructuras en la solución. Así, las ecuaciones de los segundos momentos y las ecuaciones para los esfuerzos en las diferentes direcciones se resuelven para una condición de flujo particular. A manera de ejemplo en este trabajo se considera el flujo cortante simple.

Este esquema de microestados ofrece una explicación física sobre la naturaleza de la estructura interna del sistema tanto en régimen transitorio como estacionario. Además de la constante elástica para el esfuerzo y la constante de distribución de los segmentos de la red, este modelo posee dos parámetros: de ajuste, uno de ellos representa la fragilidad de la red transitoria frente al flujo, y el otro, la velocidad de regeneración de la red transitoria, cuando ha sido degradada por la acción del flujo o la deformación.

II DESARROLLO DEL MODELO

El presente modelo se desarrolla para una solución con polímero monodisperso lineal. Como se comentó en la sección anterior el modelo está basado en un conjunto de microestados que definen la estructura de la red cuando ésta se deforma o fluye por la acción de una fuerza externa y considerando que el flujo es cortante simple.

II.1 Modelo de redes transitorias

El modelo de redes transitorias fue originalmente propuesto por Green y Tobolsky¹³ y modificado por Lodge²¹ y Yamamoto¹⁸. En este modelo se considera al espacio como una red formada por puntos distribuidos de forma homogénea. Estos puntos están unidos por moléculas largas que pueden ser polímeros y poseer o no entrecruzamientos, y las uniones o choques coinciden con los puntos de la red.

El modelo de redes transitorias ha sido utilizado por M. D. Chilcott²² para describir el comportamiento reológico de polímeros en solución y ha permitido predecir algunos resultados experimentales de manera muy acertada; algunos trabajos consideran una distribución gaussiana para la función de distribución de segmentos¹² que permite predecir adecuadamente algunas propiedades de transporte.

II.2 Modelo

El presente modelo está desarrollado para un sistema con cadenas de polímero, que pueden interactuar entre sí, dando lugar a la formación de uniones no permanentes; de este modo el sistema es una red espacial definida por estas uniones o nodos. Los segmentos que unen estos nodos se comportan como resortes ante una deformación. La distancia promedio entre nodos es una cantidad variable que se calcula a partir de la concentración instantánea de los microestados que está descrita por un conjunto de ecuaciones cinéticas que modifican su equilibrio en función de la temperatura y la disipación viscosa.

II.3 Microestados

Todo sistema, sin importar su tamaño, se puede considerar compuesto por sistemas más pequeños, estos subsistemas se denominan microestados²³. La física estadística postula que se pueden conocer las propiedades de todo el sistema al sumar las propiedades de los diferentes microestados que lo componen^{1,2}. Los microestados representan todas las posibles configuraciones que el sistema puede presentar, esto incluye tanto los elementos aislados, como las combinaciones producto de las interacciones que ocurren entre sus elementos.

En la figura 2.1(A) se observa un conjunto de cadenas lineales colocadas de manera aleatoria. El análisis de zonas cada vez más pequeñas 2.1(B) y 2.1(C), permite deducir que el sistema puede considerarse compuesto por grupos de cuadrados y triángulos definidos en dos dimensiones por las cadenas al interactuar. Si se elige correctamente un conjunto de polígonos "microestados", las propiedades del sistema completo pueden ser calculadas a través de ellos.

Así, en general es posible considerar que el sistema se puede aproximar a una malla compuesta de polígonos (triángulos, cuadrados, etc.), donde los vértices de dichos polígonos están representados por nodos de una red transitoria y éstos a su vez están unidos por segmentos de moléculas lineales susceptibles de deformarse.

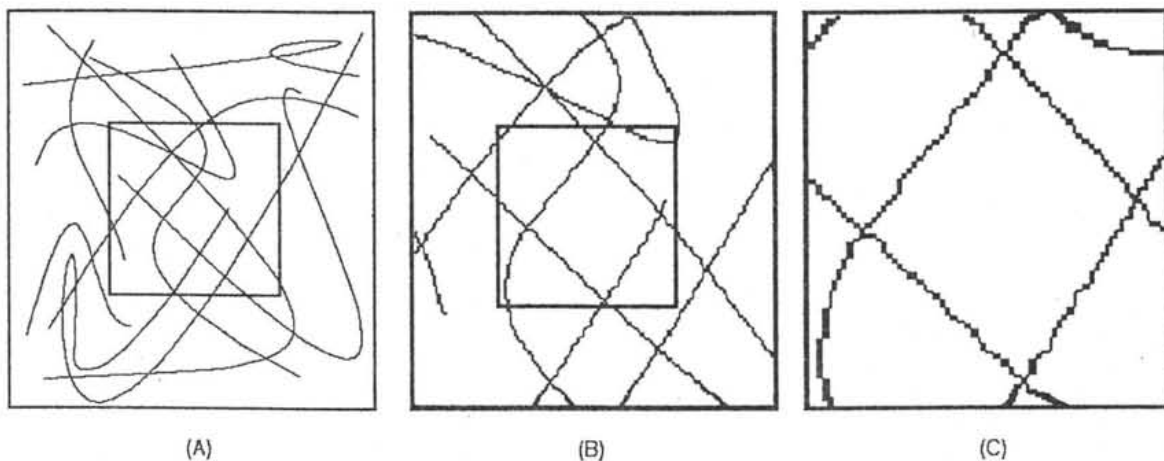


Figura 2.1

Los segmentos objeto de este estudio quedan definidos como la distancia promedio entre dos nodos, se consideran todas las estructura presentes en un instante dado.

En la figura 2.2 (a) se muestra un conjunto de moléculas largas colocadas sin un orden particular; en el inciso (b) se marcan los puntos de interacción de las moléculas; al unir estos puntos con líneas rectas que representan los segmentos, se obtiene una malla no regular compuesta por cuadriláteros en dos dimensiones, que se aproxima al arreglo del conjunto aleatorio de cadenas.

Finalmente en la figura 2.2(c) se traza una malla regular que se obtiene al promediar las distancias de los segmentos que posee la malla del inciso (b), el número de nodos es el mismo para los tres arreglos. De acuerdo al modelo tradicional de redes transitorias el número promedio de uniones permanece constante, y el sistema coincide con la malla regular del inciso c, donde todos los segmentos tienen la misma longitud.

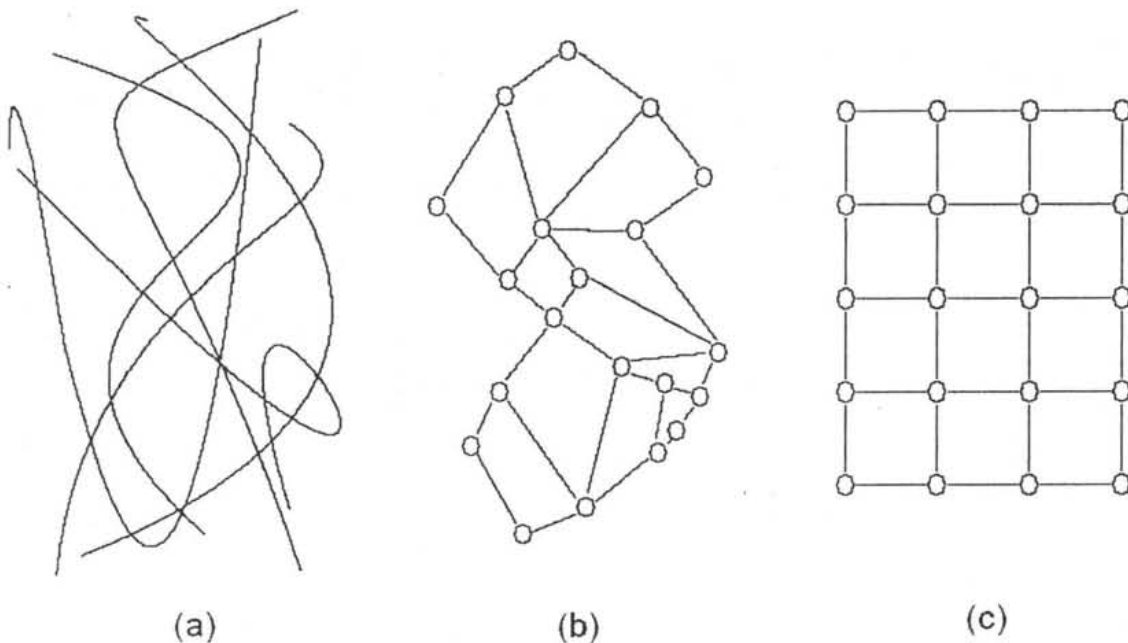


Figura 2.2

En base a lo anterior es posible suponer que si los nodos están unidos por cadenas que se comportan como resortes y que la distancia entre nodos corresponde con el arreglo real de las cadenas de polímero, entonces las propiedades mecánicas del sistema podrán ser predichas al sumar la propiedad en cada uno de los microestados.

En la figura 2.3 se muestran diferentes configuraciones definidas por los nodos que se forman al chocar las cadenas de polímero.

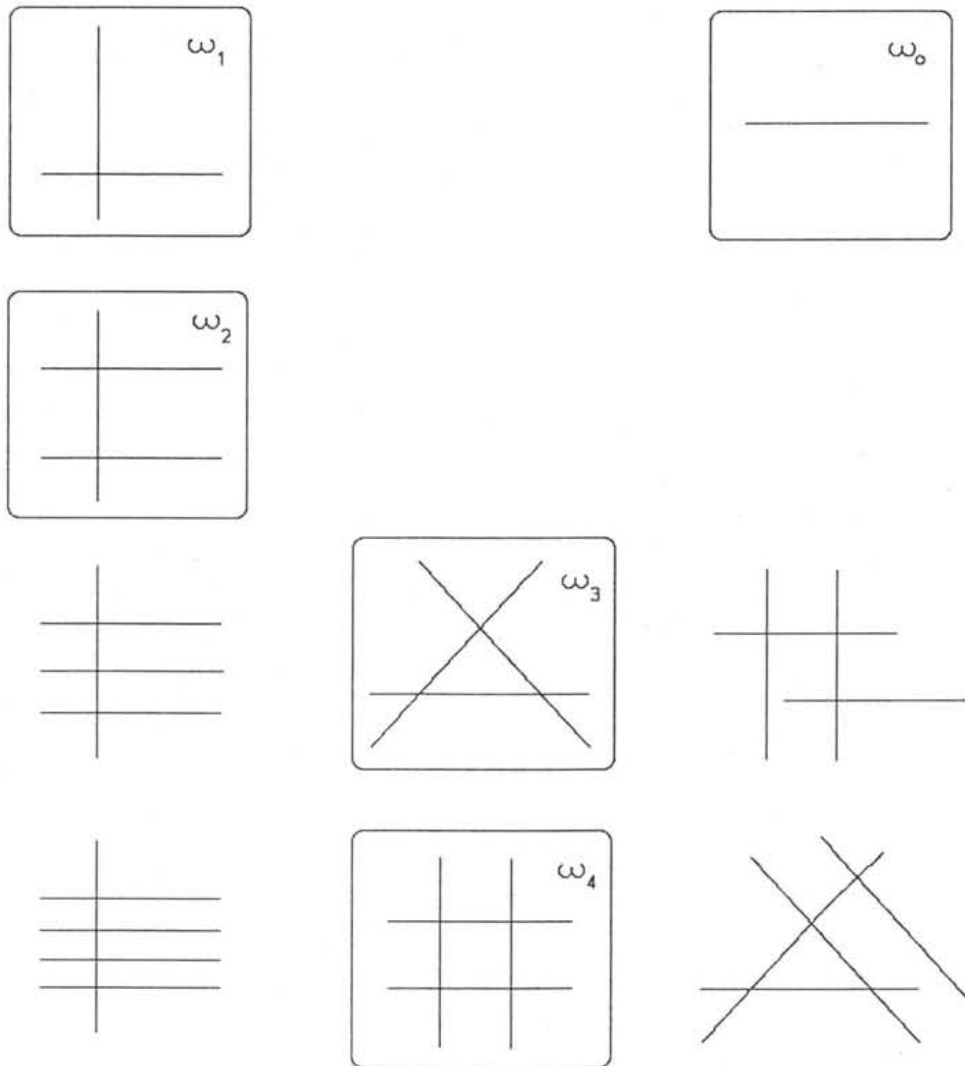


Figura 2.3

Estas configuraciones pueden formar una malla cuya naturaleza es función de la concentración, la temperatura y la fuerza externa. De acuerdo con esta notación, los microestados se representan con ω_0 , ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_4 , las configuraciones encerradas en un rectángulo corresponden a los estados más probables; el criterio para discriminar entre configuraciones que tienen el mismo número de nodos, es que el número de cadenas que lo componen sea el mínimo, con lo que se minimiza la energía necesaria para su formación.

Es interesante observar que, en la figura 2.3, algunas configuraciones como las dos configuraciones en la parte baja de la primera columna pueden representarse

como la suma de configuraciones más sencillas y en el conteo total, entrarían simplemente como ω_1 y ω_2 ; la configuración ω_2 puede crearse a partir de una ω_2 más una ω_1 y en la última configuración se puede pensar en una ω_3 y una ω_1 unidas; sin embargo el criterio de la menor energía nos dicta que las configuraciones más estables serán las que posean el menor número de cadenas para el mismo número de nodos.

Esta idea intuitiva sobre las configuraciones que se presentan en un arreglo de moléculas lineales que se distribuyen sin un orden particular, se aplica en el marco de un modelo de malla transitorio haciendo una analogía a través de la distancia entre nodos. Esto permite una descripción precisa de la estructura del sistema cuando fluye o se deforma, si se conocen todas las configuraciones presentes en un instante. En este modelo se considera que las cinco configuraciones encerradas en un cuadrado de la figura 2.3 son suficientes para representar todos los acomodos que presenta la red transitoria.

II.4 Distancia Promedio entre Nodos

La distancia promedio entre nodos se obtiene dividiendo el número de cadenas que dan lugar a una estructura entre el número de segmentos que la forman (distancia entre nodos). Esta definición es general e incluye el caso de cadenas aisladas, donde los puntos de aplicación de la fuerza son los extremos.

$$l'(\omega_i) = \frac{\text{Número de cadenas}}{\text{Número de segmentos}} L_p \quad \text{II.4.1}$$

Donde L_p es la longitud de una cadena individual aislada y completamente extendida, $l'(\omega_i)$ representa tanto la distancia promedio entre nodos dentro de la red transitoria como la distancia entre extremos cuando las cadenas se encuentran aisladas.

En la figura 2.4 se muestra la interpretación física de los cinco microestados elegidos para representar un arreglo aleatorio de cadenas; la configuración ω_0 representa a una cadenas aislada y las configuraciones ω_1 y ω_2 , a las puntas sueltas²⁴, es interesante recalcar que los microestados que corresponden a las puntas sueltas son de transición y pueden o no pertenecen a la red transitoria continua.

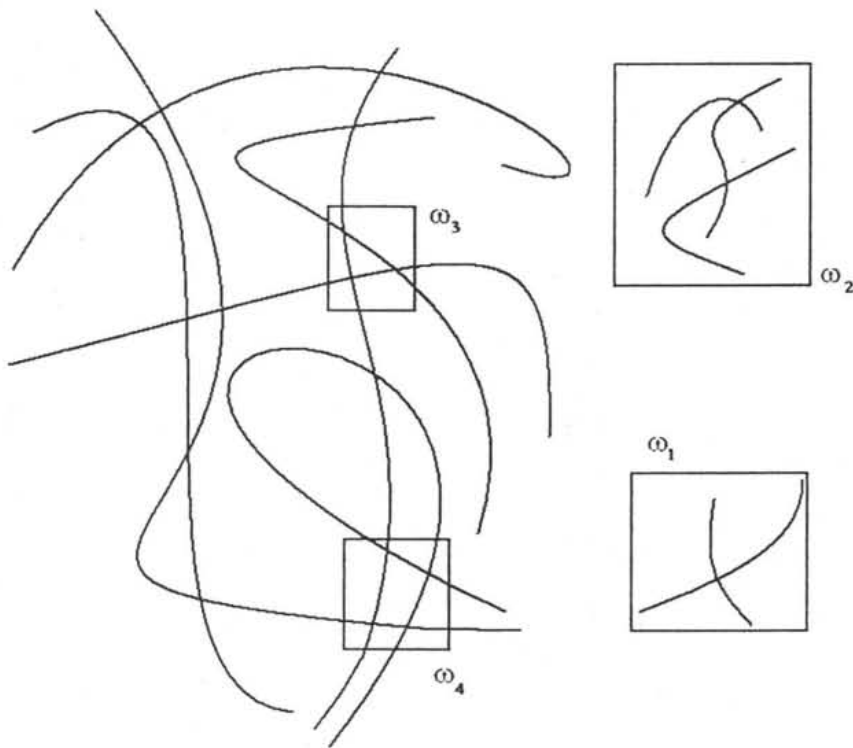


Figura 2.4

La ecuación II.4.1 es una expresión general para los segmentos delimitados por los nodos de una red espacial. Cuando, debido a la acción de un campo externo, la estructura de la red se modifica, el punto de aplicación de la fuerza corresponde a los nodos de la red, de modo que su efecto puede ser la deformación de los segmentos o la degradación de la red.

La definición II.4.1 es válida tanto dentro de la red transitoria (ω_3 y ω_4), como fuera de ella (ω_0 , ω_1 y ω_2). Para considerar a los cinco microestados en la definición de distancia entre nodos, se divide la longitud de todas las moléculas alineadas una después de otra y se divide entre el número de segmentos totales, tomando en cuenta todas las configuraciones posibles.

La expresión para la distancia promedio entre nodos en función de los cinco microestados se obtiene a partir de II.4.1.

$$l'(\omega_i) = \frac{V L_p (C_{\omega_0} + 2C_{\omega_1} + 3C_{\omega_2} + 3C_{\omega_3} + 4C_{\omega_4})}{V (C_{\omega_0} + 4C_{\omega_1} + 7C_{\omega_2} + 9C_{\omega_3} + 12C_{\omega_4})} \quad \text{II.4.2}$$

Donde V es el volumen del sistema, L_p es la longitud de una cadena aislada totalmente extendida y C_{ω_i} es la concentración del microestado i para $i=0$ hasta 4.

De acuerdo con la definición general II.4.1, la longitud total de todas las cadenas extendidas está representada en el numerador y se obtiene sumando las concentraciones de los microestados, multiplicándolas por el número de cadenas que posee cada uno y multiplicando esta suma por el volumen total; al multiplicar el número total de cadenas presentes por la longitud de una cadena totalmente extendida se obtiene la longitud de todas las cadenas puestas una a continuación de la otra.

Por otro lado el denominador representa el número de segmentos y se obtiene al sumar el producto de la concentración de cada microestados por el número de segmentos que posee y la suma total se multiplica por el volumen del sistema como se muestra en la expresión II.4.2.

En la tabla 2.1 se muestran los valores para el número de cadenas, segmentos y la distancia entre nodos para cada uno de los microestados en la red y el significado físico de los diferentes microestados que forman las cadenas de polímero.

Para hacer adimensional la distancia entre nodos simplemente se divide la ecuación II.4.2 entre la longitud de una cadena aislada totalmente extendida L_p .

$$l(\omega_i) = \frac{l'(\omega_i)}{L_p} = \frac{C_{\omega_0} + 2C_{\omega_1} + 3C_{\omega_2} + 3C_{\omega_3} + 4C_{\omega_4}}{C_{\omega_0} + 4C_{\omega_1} + 7C_{\omega_2} + 9C_{\omega_3} + 12C_{\omega_4}} \quad \text{II.4.3}$$

La concentración de los microestados varía de forma continua y en un instante en el tiempo se puede tener cualquier combinación de ellos, en consecuencia la distancia entre nodos es una variable continua que toma valores desde un tercio para los microestados que poseen la estructura más empacada hasta uno para una cadena aislada.

$$\frac{1}{3} \leq l(\omega_i) \leq 1 \quad \text{II.4.4}$$

La distancia máxima promedio entre nodos es el punto de enlace con la ecuación constitutiva de acuerdo con la ecuación modificada de Warner^{19,20} III.5.7 y ambas deben resolverse de manera acoplada con la ecuación de movimiento.

Existe una razón clara para limitar el número de estructuras que se consideran en el modelo, esta razón esta ilustrada con los valores de la distancia entre nodos para las diferentes configuraciones (tabla 2.1). En esta tabla, se observa que la relación entre el número de cadenas y el número de segmentos que componen un microestado no cambia para configuraciones superiores a ω_3 , así se tiene.

$$l(\omega_i) = \frac{3C_{\omega_3}}{9C_{\omega_3}} = \frac{4C_{\omega_4}}{12C_{\omega_4}} = \frac{5C_{\omega_5}}{15C_{\omega_5}} = \frac{6C_{\omega_6}}{18C_{\omega_6}} = \frac{1}{3} \quad \text{II.4.5}$$

Esta expresión ilustra una consecuencia geométrica límite respecto a la distancia entre nodos en los diferentes microestados, y se debe a que el modelo no considera la existencia de ciclos, es decir que una misma cadena no puede tomar parte en dos configuraciones a la vez. En vista de lo anterior no tiene sentido incluir un número mayor de configuraciones, ya que la distancia entre nodos no disminuye por debajo de 1/3.

Configuración	Geometría	Número de nodos	Número de segmentos	Número de cadenas	$l(\omega_i)$
ω_0	—	0	1	1	1
ω_1	+	1	4	2	$\frac{2}{4} = \frac{1}{2}$
ω_2	≡	2	7	3	$\frac{3}{7}$
ω_3	⊗	3	9	3	$\frac{3}{9} = \frac{1}{3}$
ω_4	≡≡	4	12	4	$\frac{4}{12} = \frac{1}{3}$

Tabla 2.1

El número total de nodos se obtiene al sumar el número de nodos de cada microestado; el número de nodos que corresponde a cada microestado se calcula multiplicando el volumen total del sistema V , por el número de nodos que posee el microestado y por su concentración instantánea. El número de nodos y la concentración

coincide con el subíndice de acuerdo a nuestra notación, así, el número total de nodos en cada instante será.

$$n(\omega_i) = V(4C_{\omega_4} + 3C_{\omega_3} + 2C_{\omega_2} + C_{\omega_1}) = V \sum_{i=1}^4 i C_{\omega_i} \quad \text{II.4.6}$$

Cuando el sistema se encuentra libre de la acción de una fuerza que lo deforme, la configuración más probable, de acuerdo al esquema cinético, es ω_4 , esta situación se aclara si observamos el efecto que la temperatura y el flujo tienen sobre los microestados, en ausencia de flujo, la agitación molecular tiende a maximizar el número de interacciones y la configuración que mayor número de interacciones presenta con el mínimo de cadenas es ω_4 , de modo que al pasar el tiempo, solo esta configuración estará presente.

El número máximo de nodos $n_e(\omega_i)$, se obtiene al multiplicar la concentración de ω_4 por el volumen del sistema como se muestra en II.4.5. Se profundiza más sobre este punto en la siguiente sección.

II.5 Ecuaciones Cinéticas

Como se mencionó, una red transitoria es susceptible de ser degradada cuando es sometida a la acción de una fuerza externa que la deforma o la hace fluir¹⁶; por otro lado la temperatura se manifiesta como agitación térmica que provoca colisiones entre las moléculas del sistema. De este modo se tiene un número de nodos característico asociado a las colisiones que la agitación térmica provoca.

Cada microestado está caracterizado por el número de nodos que posee, este número a su vez representa la energía asociada con cada microestado; cuando el sistema fluye el número total de nodos decrece debido al orden que el flujo promueve.

Las configuraciones que poseen los microestados corresponden a diferentes geometrías; las configuraciones de menor energía serán las que involucren el menor número de choques con el mínimo de cadenas. En el proceso de transformación de las estructuras el sistema puede presentar una combinación de todos los microestados.

El cambio mínimo que la energía puede sufrir es el asociado con un choque, así se define E_0 que representa la energía de interacción entre dos cadenas cuando estas interactúan. La relación que existe entre la energía involucrada en la formación o desaparición de un microestado y el cambio en la energía que involucra esta transformación se muestran en la tabla 2.2.

En la tabla 2.2, ΔE representa el cambio de energía debido al paso de un microestado a otro con energía diferente. ΔE_{Total} es el cambio en energía neto referido a la formación de la estructura partiendo del estado de menor energía, en este caso corresponde al microestado que involucra sólo una colisión.

Ecuación	Cambio en la estructura	$\Delta E / E_0$	ΔE_{Total}
II.5.2	$ \begin{array}{ccc} E=0 & & E=1 \\ 2 \text{ —} & \rightleftharpoons & \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \end{array} $	1	$E_1 = E_0$
II.5.3	$ \begin{array}{ccc} E=3 & & E=4 \\ 3 \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} & \rightleftharpoons & 2 \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \end{array} $	1	$E_2 = 4 E_0$
II.5.4	$ \begin{array}{ccc} E=2 & E=3 & E=9 \\ \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} & 3 \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} & \rightleftharpoons & 3 \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \end{array} $	4	$E_3 = 9 E_0$
II.5.5	$ \begin{array}{ccc} E=6 & E=4 & E=12 \\ 2 \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} & 2 \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} & \rightleftharpoons & 3 \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \end{array} $	2	$E_4 = 12 E_0$
II.5.5 B	$ \begin{array}{ccc} E=12 & & E=12 \\ 4 \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} & \rightleftharpoons & 3 \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \end{array} $	0	$E_B = 12 E_0$

Tabla 2.2

Para los dos primeros cambios estructurales, el cambio en la energía es E_0 que corresponde a la creación de un solo nodo, para la tercera transformación el cambio en energía es de cuatro veces E_0 y para la cuarta de $2 E_0$. La diferencia en energía entre un sistema diluido ($\omega_0, \omega_1, \omega_2$) y un sistema concentrado (ω_3, ω_4), se debe a que las primeras tres estructuras se encuentran fuera de la red transitoria y para las dos últimas la energía

corresponde a la que se presenta en el interior de la malla. En todas las transformaciones el número de cadenas se conserva.

En la tabla 2.2 se muestra el cambio en energía que ocurre cuando un microestado se transforma en otro con diferente número de nodos. Para este trabajo se postula que las concentraciones de los microestados pueden describirse a través de un sistema de ecuaciones cinéticas reversibles donde el equilibrio se desplaza con la disipación viscosa y la temperatura.

En un sistema real la energía promedio asociada con una colisión depende del tipo de disolvente, de las características geométricas de las moléculas como su distribución en tres dimensiones y la polidispersidad, así como de la su concentración. La determinación precisa de esta energía por medios teóricos es un problema sumamente complejo y por el momento está fuera del alcance de este trabajo abundar en una propuesta teórica para estimar la energía de colisión; sin embargo, con la información experimental y entendiendo el papel que juega la temperatura en la estabilidad de la malla transitoria, es posible considerar un parámetro de ajuste.

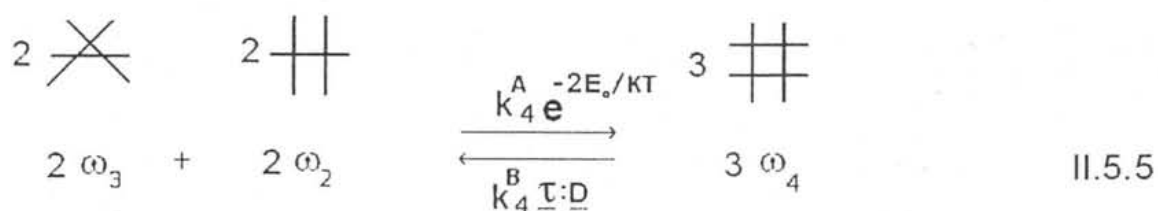
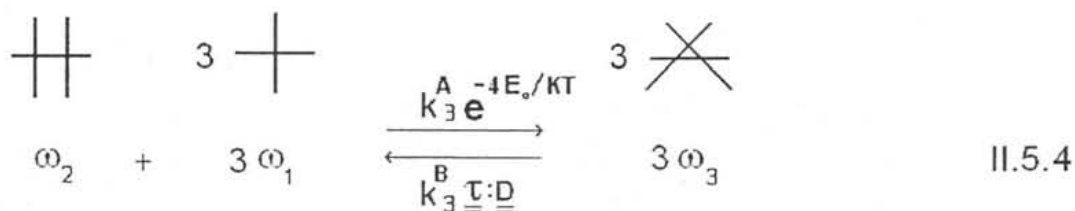
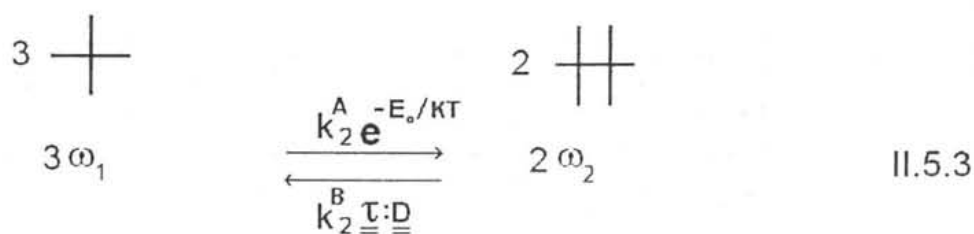
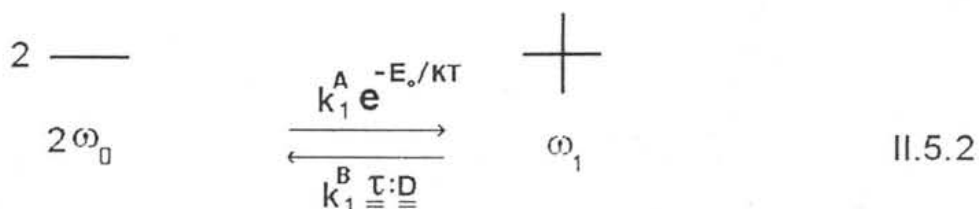
La disipación viscosa representa tanto la energía que el sistema absorbe al cambiar su estructura como la relacionada a la interacción con el solvente y en consecuencia las ecuaciones cinéticas que describen la concentración de los microestados toma en cuenta la influencia del flujo a través de la disipación viscosa. Para este trabajo se introduce un grupo de parámetros k_i^B que representan la estabilidad relativa de las estructuras frente al flujo y están directamente relacionados con el volumen de cada microestado y limitan la influencia de la disipación viscosa, sobre el equilibrio de las ecuaciones cinéticas.

Por otro lado el número de nodos es función de la temperatura; cuando la fuerza externa actúa sobre el sistema y altera el número de nodos, el sistema reacciona tratando de recuperar la condición de equilibrio (distribución aleatoria) y la velocidad de regeneración de estructuras es función de la temperatura. En este trabajo se considera que la forma más conveniente para tomar en consideración la temperatura es a través de la ecuación de Arrhenius^{30, 31}.

$$K_i = k_i^A e^{-(E_0/KT)} \quad \text{II.5.1}$$

Donde K_i es la constante de equilibrio relacionada con la temperatura absoluta T , E_0 es la energía asociada con una colisión entre dos cadenas, K es la constante de Boltzmann.

En el esquema cinético que se presenta, la constante de proporcionalidad de acuerdo a la ecuación de Arrhenius para cada ecuación es el grupo de constantes cinéticas k_i^A , donde i toma valores desde $i=1$ hasta 5. A estas constantes se les conoce como factores preexponenciales y están relacionadas con la facilidad con la que las estructuras interactúan de acuerdo a su geometría. A continuación se muestran los mecanismos de formación y desaparición de los cinco microestados.



La variación en el tiempo de la concentración de cada microestado ω_i , se obtiene al sumar el producto de las concentraciones de los microestados que dan lugar a la formación de ω_i elevadas al coeficiente estequiométrico respectivo, esta suma se multiplica por la constante cinética de formación de dicho microestado. A esta serie de términos se le resta el producto de la concentración del microestado ω_i multiplicado por la concentración de los microestados con los que desaparece, estas concentraciones se elevan al coeficiente estequiométrico que les acompaña. Todos los términos que involucran la desaparición de ω_i , deben multiplicarse por la constante cinética de desaparición. Tanto la creación como la desaparición de cada microestado están indicadas a través del sentido de las flechas en

las ecuaciones cinéticas II.5.2 a II.5.5. A continuación se muestra el conjunto de ecuaciones cinéticas que describe la variación en la concentración de cada uno de los cinco microestados.

$$\frac{dC_{\omega 0}}{dt} = k_1^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 1} - k_1^A e^{-(E_0/KT)} C_{\omega 0}^2 \quad \text{II.5.6}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\omega 1}}{dt} = & k_1^A e^{-(E_0/KT)} C_{\omega 0}^2 + k_2^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 2}^2 + k_3^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 3}^3 \\ & - k_1^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 1} - k_2^A e^{-(E_0/KT)} C_{\omega 1}^3 - k_3^A e^{-(4E_0/KT)} C_{\omega 2} C_{\omega 1}^3 \end{aligned} \quad \text{II.5.7}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\omega 2}}{dt} = & k_2^A e^{-(E_0/KT)} C_{\omega 1}^3 + k_3^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 3}^3 + k_4^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 4}^3 \\ & - k_2^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 2}^2 - k_3^A e^{-(4E_0/KT)} C_{\omega 2} C_{\omega 1}^3 - k_4^A e^{-(2E_0/KT)} C_{\omega 2}^2 C_{\omega 3}^2 \end{aligned} \quad \text{II.5.8}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\omega 3}}{dt} = & k_3^A e^{-(4E_0/KT)} C_{\omega 2} C_{\omega 1}^3 + k_4^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 4}^3 - k_4^A e^{-(2E_0/KT)} C_{\omega 2}^2 C_{\omega 3}^2 \\ & - k_3^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 3}^3 \end{aligned} \quad \text{II.5.9}$$

$$\frac{dC_{\omega 4}}{dt} = k_4^A e^{-(2E_0/KT)} C_{\omega 3}^2 C_{\omega 2}^2 - k_3^B \tau: \underline{\underline{D}} C_{\omega 4}^3 \quad \text{II.5.10}$$

La notación es la misma que se presentó en la figura 2.3 y los coeficientes de cada microestado se ajustan para asegurar que el número de cadenas se conserve en ambos lados de la ecuación cinética. Los dos grupos de constantes k_i^A y k_i^B determinan la relación entre los procesos de destrucción y regeneración de estructuras respectivamente; en ambas direcciones los valores que toman las constantes reflejan el cambio en energía que ocurre en cada proceso cinético.

II.5.1 Sistema Diluido

En un modelo general la elección de k_i^A y k_i^B permite definir la influencia de la temperatura y el flujo sobre las concentraciones de los microestados. Así, por ejemplo, en una solución diluida las colisiones son poco probables; el microestado que representa un sistema diluido es ω_0 , en consecuencia se deben invertir los signos en las constantes k_i^A y k_i^B , de modo que el efecto de la temperatura sea el de crear nodos y el del flujo de generar estructuras.

$$\begin{aligned} K_1 &= -k_1^A e^{-(aE_0/KT)}; K_2 = -k_2^A e^{-(bE_0/KT)} \\ K_3 &= -k_3^A e^{-(cE_0/KT)}; K_4 = -k_4^A e^{-(dE_0/KT)} \end{aligned} \quad \text{II.5.11}$$

La interpretación física de este tipo de sistemas es la siguiente: Cuando las moléculas se encuentran repartidas en un volumen muy grande, la probabilidad de interacción es muy pequeña (solución diluida), pero cuando la solución fluye, las moléculas tienden a acumularse en una o varias regiones reducidas y esto incrementa el número de interacciones y con ello la formación de estructuras, de modo que en un sistema con estas características, el flujo induce la formación de estructuras y la temperatura degrada estas estructuras al favorecer una densidad homogénea en el volumen. En este caso las constantes k_i^A y k_i^B , representan una cinética específica para los mecanismos de creación y destrucción de microestados; por lo que se deberán fijar valores para estas cuatro constantes de acuerdo a criterios geométricos y de energía similares a los analizados en la tabla 2.2.

De acuerdo con II.5.11 e invirtiendo el signo de las constantes k_i^B , la creación de segmentos solo ocurre cuando el sistema fluye debido a que la probabilidad de que dos moléculas colisionen en un volumen relativamente grande es muy pequeña. En consecuencia, en ausencia de flujo solamente existe ω_0 .

De acuerdo con los argumentos anteriores, es posible describir el comportamiento de un sistema diluido a través de las constantes k_i^A y k_i^B , y con las siguientes condiciones iniciales.

$$C_{\omega_1} = C_{\omega_2} = C_{\omega_3} = C_{\omega_4} = 0 \quad \text{y} \quad C_{\omega_0} \neq 0 \quad \text{II.5.12}$$

II.5.2 Sistema Concentrado

En este trabajo se considero que las constantes preexponenciales k_i^A son directamente proporcionales al cambio en el número de nodos de la ecuación cinética $k_1^A = 1, k_2^A = 1, k_3^A = 4, k_4^A = 2$, y la constante de proporcionalidad es A, de este modo se tiene un único parámetro de ajuste A para considerar el efecto de la temperatura sobre el equilibrio de las ecuaciones cinéticas. A continuación se muestran los valores de las constantes cinéticas de acuerdo con la expresión de Arrhenius (II.5.1), para cada ecuación.

$$K_1 = A e^{-(E_0/KT)}; K_2 = A e^{-(E_0/KT)}; K_3 = 4A e^{-(4E_0/KT)}; K_4 = 2A e^{-(2E_0/KT)} \quad \text{II.5.13}$$

k_i^B son las constantes que representan la velocidad de degradación para cada estructura y son función del cambio en energía en la dirección de la degradación (tabla 2.2), el parámetro B relaciona la influencia de la disipación viscosa sobre el equilibrio de las ecuaciones cinéticas, considerando los anteriores argumentos rescribimos las constantes de la disipación viscosa como sigue.

$$k_1^B = B; k_2^B = B; k_3^B = 4B; k_4^B = 2B \quad \text{II.5.14}$$

Para una solución concentrada se deben de asignar valores para los parámetros favoreciendo una estructura con una cantidad significativa de nodos. En este trabajo se consideró una solución concentrada. Las condiciones iniciales son las siguientes.

$$C_{\omega 0} = C_{\omega 1} = C_{\omega 2} = C_{\omega 3} = 0 \quad \text{y} \quad C_{\omega 4} \neq 0 \quad \text{II.5.15}$$

Lo anterior significa que el sistema tiende naturalmente a permanecer estructurado. Considerando las definiciones II.5.13 y II.5.14 para $A = e^{-E_0/KT}$, sustituyéndolas en el sistema de ecuaciones cinéticas II.5.6 a II.5.10 y factorizando A y B, se obtuvo el conjunto de ecuaciones diferenciales para la variación de concentraciones de los microestados en el tiempo en función de A y B, como sigue:

$$\frac{dC_{\omega 0}}{dt} = B \tau D(C_{\omega 1}) - A^2 (C_{\omega 0}^2) \quad \text{II.5.16}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\omega 1}}{dt} = & B \underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}} [-C_{\omega 1} + C_{\omega 2}^2 + 4C_{\omega 3}^3] \\ & + A^2 [C_{\omega 0}^2 - C_{\omega 1}^3 - 4A^3 C_{\omega 2} C_{\omega 1}^3] \end{aligned} \quad \text{II.5.17}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\omega 2}}{dt} = & B \underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}} [4C_{\omega 3}^3 + 2C_{\omega 4}^3 - C_{\omega 2}^2] \\ & + A^3 [C_{\omega 1}^3 - 4A^2 C_{\omega 2} C_{\omega 1}^3 - 2C_{\omega 2}^2 C_{\omega 3}^2] \end{aligned} \quad \text{II.5.18}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\omega 3}}{dt} = & B \underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}} [2C_{\omega 4}^3 - 4C_{\omega 3}^3] \\ & + A^3 [4A^2 C_{\omega 2} C_{\omega 1}^3 - 2C_{\omega 2}^2 C_{\omega 3}^2] \end{aligned} \quad \text{II.5.19}$$

$$\frac{dC_{\omega 4}}{dt} = 4B \underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}} [-C_{\omega 4}^3] + 2A^3 [C_{\omega 3}^2 C_{\omega 2}^2] \quad \text{II.5.20}$$

donde A y B son los parámetros de ajuste para el sistema de ecuaciones cinéticas. En la siguiente sección se analiza el papel que toman la constante elástica H y la constante de distribución de los segmentos de la red β_0 que se utilizan para el calculo del esfuerzo.

En resumen, las concentraciones de los cinco microestados determinan la densidad de la red porque implican un número de nodos particular y $l(\omega_i)$, ecuación II.4.3, representa a todas las estructuras en un solo parámetro; para una malla regular, como la que se ilustra en la figura 2.2 inciso (C). La constante A determina el efecto de la agitación térmica sobre la creación de nodos a través de las ecuaciones cinéticas. La constante B define la resistencia relativa de la red contra el flujo. En flujo cortante simple la disipación viscosa está definida como^{26, 27}.

$$\underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}} = \dot{\gamma} \tau_{12} \quad \text{II.5.21}$$

Donde $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación y τ_{12} es el esfuerzo cortante. En la siguiente sección se profundiza en el detalle del cálculo del esfuerzo cortante.

III Flujo Cortante Simple

Para este trabajo se considera el caso del flujo cortante simple²⁷. En este tipo de flujo se considera que el fluido se encuentra entre dos placas paralelas. La placa superior se mueve con velocidad constante v_0 como se muestra en la figura 2.5.

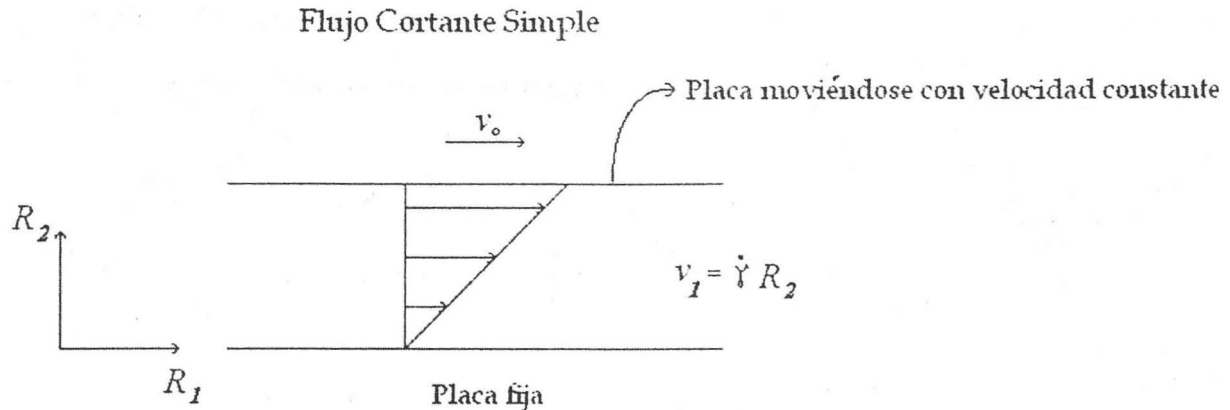


Figura 3.1

El perfil de velocidades entre las placas está dado por.

$$v_1 = \dot{\gamma} R_2 \quad v_2 = 0 \quad v_3 = 0 \quad \text{III.1}$$

Si el gradiente de velocidad $\dot{\gamma}$ es constante, el tipo de flujo se conoce como cortante simple y la cantidad $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación. En flujo cortante simple la familia de planos o superficies cortantes tienen las siguientes características²⁶: la distancia entre las partículas que pertenecen a planos adyacentes tienen siempre la misma separación y el volumen del elemento material permanece constante cuando el material fluye. El gradiente de velocidades es.

$$\nabla v = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_1}{\partial R_1} & \frac{\partial v_2}{\partial R_1} & \frac{\partial v_3}{\partial R_1} \\ \frac{\partial v_1}{\partial R_2} & \frac{\partial v_2}{\partial R_2} & \frac{\partial v_3}{\partial R_2} \\ \frac{\partial v_1}{\partial R_3} & \frac{\partial v_2}{\partial R_3} & \frac{\partial v_3}{\partial R_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_1}{\partial R_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{III.2}$$

De acuerdo a la expresión III.2 se puede escribir el tensor gradiente de velocidades en flujo cortante como se muestra en III.3.

$$\underline{\nabla v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{III.3}$$

En esta expresión se observa que las derivadas de la velocidad diferentes de $\frac{\partial V_1}{\partial R_2}$ son cero. La parte simétrica del tensor gradiente de velocidades $\underline{\underline{D}}$ tiene la forma.

$$2\underline{\underline{D}} = \underline{\nabla v} + \underline{\nabla v}^T = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{III.4}$$

III.1 Función de Distribución de Configuraciones

Para considerar el efecto que las cadenas de polímero tienen sobre las propiedades reológicas de una solución es necesario conocer como se distribuyen las moléculas en el espacio, de acuerdo a las ideas de Yamamoto¹⁸ para una malla transitoria. La variación de la función de distribución de configuraciones²⁷ en el tiempo para los segmentos está definida por.

$$\frac{\partial \underline{\underline{A}}}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{\underline{\dot{r}A}} = \varphi \underline{\underline{I}} - \beta \underline{\underline{A}} \quad \text{III.1.1}$$

Donde $\underline{\underline{A}}$ es el tensor de configuraciones, $\underline{\underline{I}}$ es el tensor unitario y φ es una función que representa la creación gaussiana²⁶ de segmentos en la red transitoria, $\beta \underline{\underline{A}}$ es la función de destrucción de nodos y $\underline{\underline{\dot{r}}}$ es el vector velocidad de un segmento.

$$\frac{\partial \underline{\underline{A}}}{\partial t} = - \left(\frac{\partial}{\partial \underline{\underline{r}}} \cdot [\underline{\underline{\nabla v}} \cdot \underline{\underline{r}}] \underline{\underline{A}} \right) + \varphi \underline{\underline{I}} - \beta \underline{\underline{A}} \quad \text{III.1.2}$$

Esta ecuación describe los cambios en la distribución de los segmentos a través del tiempo y el espacio cuando la variación del campo de velocidades es $\underline{\underline{\nabla v}}$. Sustituyendo la función de distribución de segmentos y promediando sobre la distribución de los segmentos, se obtiene.

$$\frac{\partial \langle \underline{r} \underline{r} \rangle}{\partial t} = \nabla_{\underline{v}} : \left\langle \underline{R} \frac{\partial \langle \underline{r} \underline{r} \rangle}{\partial \underline{R}} \right\rangle + \varphi \underline{I} - \beta \langle \underline{r} \underline{r} \rangle \quad \text{III.1.3}$$

Donde $\langle \underline{r} \underline{r} \rangle$ representa el promedio de la función de distribución de segmentos de la red.

III.2 Tensor de Configuraciones

Rescribiendo la ecuación III.1.3 para incluir el movimiento de los segmentos [Apéndice A] y promediando se tiene.

$$\frac{\partial \langle \underline{r} \underline{r} \rangle}{\partial t} = - \left(\frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot [\nabla_{\underline{v}} \cdot \underline{r} \langle \underline{r} \underline{r} \rangle] \right) + \beta_0 \varphi \underline{I} - \beta \langle \underline{r} \underline{r} \rangle \quad \text{III.2.1}$$

Esta ecuación describe cómo cambia la función de distribución de segmentos en el tiempo cuando el campo de velocidades es $\nabla_{\underline{v}}$. Multiplicando III.2.1 por la función $\underline{r} \underline{r}$ del vector \underline{r} , e integrando sobre todas las configuraciones se obtiene la ecuación de cambio promedio para $\langle \underline{r} \underline{r} \rangle$.

$$\frac{d \langle \underline{r} \underline{r} \rangle}{dt} = \nabla_{\underline{v}} : \left\langle \underline{R} \frac{\partial \langle \underline{r} \underline{r} \rangle}{\partial \underline{R}} \right\rangle + \beta_0 \int \varphi \langle \underline{r} \underline{r} \rangle d \underline{R} - \beta \langle \underline{r} \underline{r} \rangle \quad \text{III.2.3}$$

La derivada temporal convectiva de \underline{X} está representada por el símbolo $\overset{\nabla}{X}$. Considerando que la función de destrucción está descrita como en III.3.2, se puede escribir:

$$\langle \overset{\nabla}{\underline{r} \underline{r}} \rangle = \frac{1}{2} \beta_0 \varphi \underline{I} - \beta \langle \underline{r} \underline{r} \rangle \quad \text{III.2.4}$$

La función de creación de segmentos es gaussiana en el equilibrio y los segmentos están modelados como resortes con una tensión \underline{F} . Se supone que el proceso de ruptura de éstos no es fuertemente dependiente de la elongación de los segmentos, de modo que las cadenas se suponen totalmente extendidas.

En este trabajo se considera que el término de destrucción de segmentos está directamente relacionado con la variación de las concentraciones de los microestados a través de la distancia máxima instantánea entre nodos $l(\omega_i)$, y los microestados, a su vez, están relacionados con el flujo a través de la disipación viscosa; el término de creación representa, por su parte, el efecto de la agitación térmica sobre la creación de nodos.

III.3 Ecuaciones de los Segundos Momentos

A partir de las concentraciones de los microestados se calcula $l(\omega_i)$, que es una medida de la elongación máxima instantánea de los segmentos, tanto dentro de la red transitoria como fuera de ella. A partir de III.2.3 desarrollando el doble producto punto y considerando la convención de la suma se obtiene.

$$\frac{\partial \langle r_i r_j \rangle}{\partial t} + V_k \frac{\partial \langle r_i r_j \rangle}{\partial R_k} - \frac{\partial V_i}{\partial R_k} \langle r_j r_k \rangle + \langle r_k r_i \rangle \frac{\partial V_k}{\partial R_j} = \beta_0 \varphi I_{ij} - \beta \langle r_i r_j \rangle \quad \text{III.3.1}$$

Phan-Thien y Tanner²⁸ consideran que el coeficiente de disociación de cadenas es una función de la distancia media entre nodos en la red transitoria, y que aumenta exponencialmente con el esfuerzo. De este modo, la función de destrucción puede aproximarse por medio de la expresión.

$$\beta = \frac{\beta_0}{1 - \left(\frac{\text{tr} \langle \underline{r} \underline{r} \rangle}{l(\omega_i)} \right)} \quad \text{III.3.2}$$

El término $\frac{\partial \langle r_i r_j \rangle}{\partial t}$ representa la variación temporal promedio de la función de distribución de segmentos; $-\frac{\partial V_i}{\partial R_k} \langle r_j r_k \rangle + \langle r_k r_i \rangle \frac{\partial V_k}{\partial R_j}$ son términos convectivos y consideran efectos adicionales del flujo, $\beta_0 \varphi I_{ij}$ es la función de creación de segmentos y $\beta \langle r_i r_j \rangle$ es la función de destrucción de segmentos. Efectuando las sumas y productos, se obtiene la variación del tensor de configuraciones. Desarrollando $V_k \frac{\partial \langle r_i r_j \rangle}{\partial R_k}$ y tomando en cuenta que para el flujo cortante, se tiene.

$$V_k \frac{\partial \langle r_i r_j \rangle}{\partial R_k} = V_1 \left[\frac{\partial \langle r_1 r_1 \rangle}{\partial R_1} + \frac{\partial \langle r_2 r_2 \rangle}{\partial R_1} + \frac{\partial \langle r_3 r_3 \rangle}{\partial R_1} \right] = 0 \quad \text{III.3.3}$$

Para el término, se considera que $\frac{\partial V_x}{\partial R_y}$ es diferente de cero, y de este modo se obtienen las siguientes expresiones para las componentes del tensor de configuraciones.

$$\text{Para } \langle r_x r_x \rangle \Rightarrow -\frac{\partial V_x}{\partial R_k} \langle r_x r_k \rangle + \langle r_k r_x \rangle \frac{\partial V_k}{\partial x} = \langle r_x r_y \rangle \frac{\partial V_x}{\partial y} \quad \text{III.3.4}$$

$$\text{Para } \langle r_y r_y \rangle \Rightarrow -\frac{\partial V_y}{\partial R_k} \langle r_y r_k \rangle - \langle r_k r_y \rangle \frac{\partial V_k}{\partial y} = -\langle r_x r_y \rangle \frac{\partial V_x}{\partial y} \quad \text{III.3.5}$$

$$\text{Para } \langle r_z r_z \rangle \Rightarrow \frac{\partial V_z}{\partial R_k} \langle r_z r_k \rangle - \langle r_k r_z \rangle \frac{\partial V_k}{\partial R_z} = 0 \quad \text{III.3.6}$$

$$\text{Para } \langle r_x r_y \rangle \Rightarrow -\frac{\partial V_x}{\partial R_k} \langle r_k r_x \rangle + \langle r_k r_y \rangle \frac{\partial V_k}{\partial y} = \frac{\partial V_x}{\partial y} \langle r_y r_y \rangle - \langle r_x r_x \rangle \frac{\partial V_x}{\partial y} \quad \text{III.3.7}$$

$$\text{Para } \langle r_y r_x \rangle \Rightarrow \frac{\partial V_y}{\partial R_k} \langle r_k r_x \rangle - \langle r_k r_y \rangle \frac{\partial V_k}{\partial R_x} = 0 \quad \text{III.3.8}$$

Dividiendo III.3.2 entre β_0 se define la variable adimensional h .

$$h = \frac{\beta}{\beta_0} = \frac{1}{1 - \left(\frac{\text{tr} \langle \underline{r} \underline{r} \rangle}{l(\omega_i)} \right)} \quad \text{III.3.9}$$

La rapidez de deformación adimensional está definida como sigue.

$$\alpha = \frac{\dot{\gamma}}{\beta_0} \quad \text{III.3.10}$$

De lo anterior se escriben las expresiones para las ecuaciones de los segundos momentos²⁹ como sigue.

$$\frac{1}{\beta_0} \frac{d \langle r_1 r_1 \rangle}{dt} = \alpha \langle r_1 r_2 \rangle - \alpha \langle r_1 r_1 \rangle - h \langle r_1 r_1 \rangle + \varphi \quad \text{III.3.11}$$

$$\frac{1}{\beta_0} \frac{d \langle r_2 r_2 \rangle}{dt} = -\alpha \langle r_1 r_2 \rangle + \alpha \langle r_2 r_2 \rangle - h \langle r_2 r_2 \rangle + \varphi \quad \text{III.3.12}$$

$$\frac{1}{\beta_0} \frac{d \langle r_3 r_3 \rangle}{dt} = -h \langle r_3 r_3 \rangle + \varphi \quad \text{III.3.13}$$

$$\frac{1}{\beta_0} \frac{d \langle r_1 r_2 \rangle}{dt} = \frac{1}{2} \{ \alpha [\langle r_2 r_2 \rangle - \langle r_1 r_1 \rangle] - h \langle r_1 r_2 \rangle \} \quad \text{III.3.14}$$

El conjunto de ecuaciones III.3.11 a III.3.14 representa la elongación de las cadenas en las diferentes direcciones, cuando el sistema es sometido a una rapidez de deformación h , que depende del grado de deformación de la red y como se muestra en la siguiente sección, es directamente proporcional a la energía libre²⁸.

III.4 Esfuerzo

Para conocer los esfuerzos que se presentan en un material en flujo, se debe de determinar la relación que existe entre la fuerza y la rapidez de deformación²⁷. Cuando las cadenas están sujetas a la acción de una fuerza externa, éstas se deforman y es posible describir este proceso considerando un modelo mecánico simple como el de un resorte. Si \underline{r} es la elongación y \underline{F} es la fuerza externa que actúa sobre el sistema, se puede escribir el cambio en la energía libre dA como sigue.

$$\underline{F} \cdot d\underline{r} = -dA \quad \text{III.4.1}$$

Por otro lado, el cambio en la energía libre puede ser calculado a través de la función gran canónico Ω con la famosa relación de Boltzmann.

$$dA = -KT \ln \Omega \quad \text{III.4.2}$$

donde K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta. En la medida en que la distribución de segmentos en la red transitoria sea normal (gaussiana), la función gran canónico²² del sistema está definida como sigue.

$$\Omega = \left(\frac{L}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-L^2 r^2} \quad \text{III.4.3}$$

donde L tiene la siguiente expresión.

$$L^2 = \frac{3}{2Nb^2} \quad \text{III.4.4}$$

En equilibrio $\beta_0 \varphi = \beta \varphi_0$, donde φ_0 es la función gran canónico al equilibrio. El régimen de creación de segmentos es entonces.

$$\varphi = \frac{2Nb^2}{3} \quad \text{III.4.5}$$

El proceso de desaparición de segmentos no se considera dependiente de la longitud de las cadenas porque los segmentos quedan definidos a través del número de nodos, sin embargo en tanto la cadena se comporta de manera gaussiana, la cadena se encuentra esencialmente estirada y la tensión a la que está sometida varía linealmente con la distancia extremo-extremo \underline{r} de acuerdo a la ley de Hooke.

$$\underline{F} = H\underline{r} = (3KT / Nb^2)\underline{r} \quad \text{III.4.6}$$

donde H es la constante elástica, N y b son el número y longitud de subunidades estadísticas o segmentos de Kuhn, la longitud de un segmento totalmente extendido es Nb , que en este modelo es la variable dinámica $l(\omega_i)$, y el cuadrado del vector extremo-extremo está definido como. Esta descripción lineal es válida en tanto que la tensión \underline{F} permanezca por debajo de KT/b , que corresponde a energías mucho menores que la barrera energética KT necesaria para inducir cambios en los microestados y por supuesto, es menor a la energía necesaria para provocar la ruptura de las cadenas.

Cuando el flujo se incrementa los segmentos se estiran cada vez más y, la probabilidad de que se rompan crece. Para este modelo la fuerza se considera de acuerdo a la ecuación modificada de Warner¹⁹.

$$\underline{F}(r) = -H \frac{r}{1-r^2 l(\omega_i)^2} \quad \text{III.4.7}$$

La distancia entre nodos r se encuentra acotada entre el valor de equilibrio y el valor para la distancia extremo-extremo máxima ($Nb^2 < r^2 < l(\omega_i)$). De acuerdo con las ideas presentadas en este trabajo, $l(\omega_i)$ es una cantidad variable dependiente de las concentraciones de los microestados. Este es el punto de enlace entre las ecuaciones cinéticas que describen las concentraciones de los microestados y la ecuación para el esfuerzo, ya que con el esfuerzo se calcula la disipación viscosa. Para considerar la viscosidad del medio es necesario incluir un término en la expresión para el esfuerzo.

$$\underline{\tau} = \frac{-H}{\left[1 - \frac{tr\langle rr \rangle}{l(\omega_i)^2}\right]} \langle rr \rangle + \eta_\infty \dot{\gamma} \underline{I} \quad \text{III.4.8}$$

De acuerdo a la convención de la suma se puede escribir el esfuerzo adimensional como.

$$\frac{\tau_{kl}}{H} = \frac{1}{1 - \left(\frac{\langle r_k r_l \rangle}{l(\omega_i)^2}\right)} \langle r_k r_l \rangle + \frac{\eta_\infty}{H} \dot{\gamma} I_{kl} \quad \text{III.4.9}$$

donde η_∞ es la viscosidad límite a valores elevados en la rapidez de deformación y es generalmente del orden de la viscosidad del solvente.

A partir de las ecuaciones III.3.11 a III.3.14 para el flujo cortante simple, y considerando que la rapidez de deformación es suficientemente baja para no degradar las estructuras, se obtienen las siguientes expresiones límite¹² para el esfuerzo y las diferencias de esfuerzos normales.

$$\frac{\tau_{xy}}{H} = \frac{L}{\beta_o} \frac{\alpha}{h^2 - 4\alpha^2} \quad \text{III.4.10}$$

$$N_1 = \frac{L}{\beta_o} \frac{2\alpha^2}{h^2 - 4\alpha^2} \quad \text{III.4.11}$$

$$N_2 = -\frac{N_1}{2} \quad \text{III.4.12}$$

La viscosidad cortante está definida como:

$$\eta = \frac{\tau_{xy}}{H\alpha} \quad \text{III.4.13}$$

Y la disipación viscosa adimensional en flujo cortante es:

$$\underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}} = \alpha \frac{\tau_{xy}}{H} \quad \text{III.4.14}$$

En flujo cortante simple, la relación entre el esfuerzo y la rapidez de deformación depende de las constantes cinéticas A y B, las cuales gobiernan los procesos de destrucción y regeneración de estructuras. La dinámica del balance entre estos dos mecanismos define la estabilidad del sistema cuando fluye.

IV RESULTADOS

Las ecuaciones presentadas para el flujo cortante simple determinan la relación entre el esfuerzo y la rapidez de deformación. Esta relación queda definida a través de las constantes cinéticas A, B; que caracterizan el papel que juegan la disipación viscosa y la temperatura sobre los mecanismos de degradación-regeneración de la red transitoria. Es conveniente hacer hincapié en la relación que tiene la constante A que representa el efecto de la temperatura a través de la expresión de Arrhenius, en tanto que la constante B representa la estabilidad relativa de la red cuando el sistema fluye.

Los microestados se consideran para el cálculo del esfuerzo a través de la distancia máxima instantánea entre nodos con la que se modifica la ecuación de Warner¹⁹.

IV.1 Método de solución

El método que se empleó para llevar a cabo los cálculos antes mencionados consiste en los siguientes pasos.

- A) A partir de un valor elegido para α , se seleccionan valores de A y B para fijar la respuesta de la cinética de la creación y destrucción de estructuras. También se fijan valores para la constante elástica $H=1$ y la constante $\beta_o=0.1$.

Con estos valores se resuelven las ecuaciones cinéticas con un valor inicial para el esfuerzo de cero; las concentraciones iniciales de los microestados se evalúan considerando 100 moléculas lineales que corresponden a 100 microestados ω_0 , de modo que, de acuerdo con la tabla 2.1, pueden dar lugar a la formación de 25 configuraciones ω_4 ; así, que para un volumen unitario, C_{ω_4} es igual a 25 y, en consecuencia, de II.4.3, la distancia entre nodos $l(\omega_i)$ es $\frac{1}{3}$. Las concentraciones iniciales para un sistema concentrado, de acuerdo a II.5.15, son.

$$C_{\omega 0} = C_{\omega 1} = C_{\omega 2} = C_{\omega 3} = 0 \text{ y } C_{\omega 4} = 25$$

- B) Las concentraciones de los microestados se calculan con el conjunto de ecuaciones cinéticas II.5.16 a II.5.20 y con la relación entre constantes II.5.13 y II.5.14.
- C) La distancia entre nodos se calcula con la ecuación II.4.3; las elongaciones de los segmentos se calculan con las ecuaciones de los segundos momentos III.3.11 a III.3.14 y la condición inicial para la distancia extremo-extremo de equilibrio, de acuerdo con III.4.4 y III.4.5, es $\langle \underline{rr} \rangle_0 = Nb^2$.
- D) Con las elongaciones de los segmentos, la distancia entre nodos $l(\omega_i)$, la constante de Hooke H , la viscosidad del solvente η_∞ , se calculan los valores para las componentes del esfuerzo de acuerdo con III.4.9.
- E) Con el valor para el esfuerzo cortante se calcula la disipación viscosa de acuerdo con la ecuación III.4.14.
- F) Con este nuevo valor de la disipación viscosa se obtienen nuevos valores para las concentraciones de los microestados y un nuevo valor de la distancia entre nodos (ecuación II.4.3).
- G) Se recalculan los valores para las elongación de los segmentos, y con ellos se actualizan los valores para las componentes del esfuerzo (ecuación III.4.9).
- H) Este esquema de cálculo se repite a partir del inciso E hasta que el valor del esfuerzo no varía con el tiempo, de este modo se obtienen los valores de las funciones reológicas en estado estacionario.

En la figura 4.1.1, se presenta el diagrama de flujo para el calculo de la respuesta del sistema para una velocidad de deformación determinada.

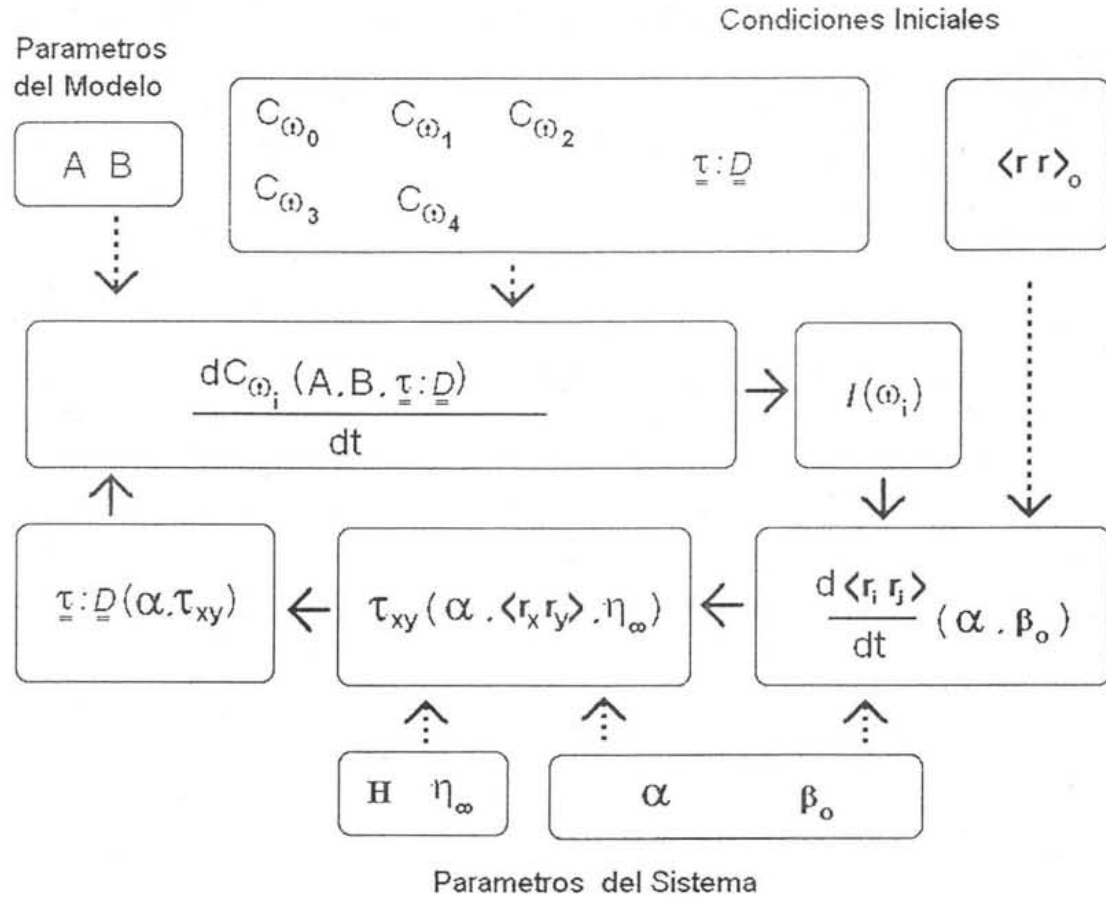


Figura 4.1.1. Diagrama de flujo del método de solución.

Otras cantidades como las diferencias de esfuerzos normales y la viscosidad cortante pueden ser calculadas con III.4.11, III.4.12 y III.4.13 respectivamente.

Las ecuaciones diferenciales fueron resueltas con el programa MATLAB de Mathworks Inc., y con la técnica de diagrama de bloques que ofrece el paquete Simulink que incluye el propio MATLAB.

IV.2 Modelo clásico de redes transitorias

Para presentar las propiedades que este modelo predice se comenzará por reproducir los resultados del modelo clásico de redes transitorias^{11,18,21} y se analizarán las consecuencias que genera la introducción de una distancia entre nodos que es función de las concentraciones de los microestados.

Con este propósito se parte de la definición del esfuerzo con la ecuación de Warner¹⁹ modificada²⁰ con la inclusión de una distancia entre nodos que es función de los microestados, ecuación III.5.9.

En el modelo clásico de malla transitoria se considera que $l(\omega_i)$ es una cantidad constante. De acuerdo con los planteamientos de esta tesis, este modelo se reduce al modelo clásico de redes transitorias cuando la cantidad $l(\omega_i)$ se mantiene constante; esta situación se presenta cuando uno o varios de los siguientes factores ocurren:

- I) La malla es resistente ante el flujo. La constante de resistencia de la red frente al flujo es pequeña.

$$B \rightarrow 0$$

De modo que el conjunto de ecuaciones cinéticas II.5.16 a II.5.20 cuando

$$\underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}} \approx 0 \text{ tiene solución para } C_{\omega 0} = C_{\omega 1} = C_{\omega 2} = C_{\omega 3} = 0 \text{ y } C_{\omega 4} \neq 0.$$

- II) El régimen de regeneración de la red transitoria después de romperse es grande y la distancia entre nodos se aproxima a $\frac{1}{3}$ para un amplio intervalo de valores en la rapidez de deformación, $A \gg B$.

- III) El flujo es débil. El flujo se considera débil cuando no puede romper las estructuras que forman la red transitoria.

Con el objetivo de mantener la distancia entre nodos, $l(\omega_i)$ con un valor constante, se asignan valores para el parámetro cinético A de 10 y para B de 0.1; respecto a las constantes de Hooke H y β_o , se asignaron valores de 1 y 0.1 respectivamente, con el fin de limitar el intervalo lineal en el esfuerzo estacionario en un intervalo de uno.

Es interesante aclarar que el intervalo lineal para el esfuerzo estacionario reproduce el comportamiento del modelo de Maxwell.

IV.3 Estado estacionario

En primer lugar se analiza el efecto de los parámetros cinéticos A y B sobre el esfuerzo estacionario. En la figura 4.3.1 se muestra la gráfica del esfuerzo estacionario contra la rapidez de deformación α , variando las constantes cinéticas A y B, se consideró un valor para la viscosidad adimensional infinita adimensional de 0.07.

Como se detalló en la sección II.4, la distancia entre nodos puede variar desde uno cuando la malla se ha degradado por el flujo, hasta un tercio cuando se encuentra íntegra. Los parámetros A y B determinan la velocidad de regeneración y la disipación viscosa respectivamente. Las curvas tienen un máximo para un valor crítico en la rapidez de deformación que es conocido como flujo bandeado (shear-banding) que también es predicho por modelos como el de Fernando Bautista³⁰ y que, en nuestro caso, depende de las constantes cinéticas. Una interpretación a la curva cúbica en el esfuerzo predicha por este modelo es la transición de un sistema ordenado (malla regular) a un sistema con moléculas alineadas con el flujo (ordenado), donde las cadenas no interactúan entre sí.

La curva más alta representa el comportamiento del esfuerzo estacionario cuando la velocidad de regeneración de la red transitoria es grande y la disipación viscosa es pequeña con respecto a la energía necesaria para degradar la red.

En todos los casos, para valores de alfa menores a 10^2 , el comportamiento es lineal y las rectas coinciden, como se observa en el recuadro como el comportamiento predicho por el modelo de Maxwell que es también predicho por el modelo clásico de Green y Tobolsky; eventualmente las líneas comienzan a curvarse debido a la deformación de los segmentos elásticos que componen la red. Para un valor particular de la rapidez de deformación, las estructuras comienzan a degradarse de manera apreciable, aumentando la distancia entre nodos, este resultado se analiza en detalle en la sección IV.4.3. Bajo esta condición la red transitoria se degrada rápidamente y se observa una disminución en el esfuerzo debida a que el sistema disipa energía; posteriormente aparece un segundo intervalo lineal en el esfuerzo y eventualmente se observa nuevamente una curvatura debida a la deformación de las cadenas alineadas con el flujo.

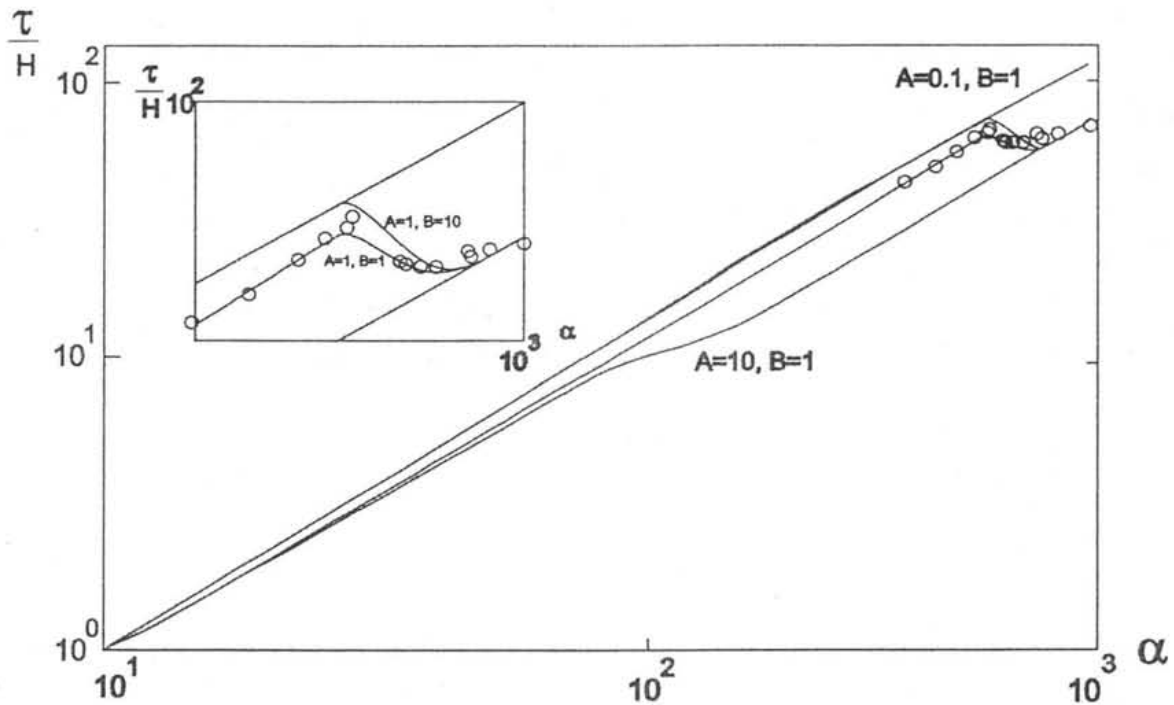


Figura 4.3.1. Grafica adimensional del esfuerzo estacionario contra la rapidez de deformación para diferentes valores de las constantes cinéticas A y B en flujo cortante simple.

Este comportamiento sugiere una transición de fase, que es un fenómeno que se presenta cuando los elementos de un sistema cambian de forma concertada a un estado más estable al llegar a un estado de energía crítico.

Este resultado se compara con los experimentos realizados por Berret y Séréro³¹ para redes poliméricas de compuestos telequéticos. La coincidencia en el comportamiento reportado por estos investigadores confirma la validez de las predicciones del modelo que se presenta en esta tesis.

En la figura 4.3.2 se observa el comportamiento de la viscosidad cortante contra la rapidez de deformación para tres combinaciones de las constantes cinéticas A y B. En esta figura se ilustra la similitud entre la viscosidad calculada con el modelo para A=1 y B=1, respecto a los resultados experimentales marcados con círculos que fueron obtenidos por Barret y Séréro.

Las tres curvas poseen una zona inicial donde prácticamente no existe una dependencia de la viscosidad con la rapidez de deformación que corresponde a la zona lineal del modelo de Maxwell; posteriormente se observa un máximo a medida que la red es más resistente al flujo, y eventualmente ocurre una

disminución abrupta en la viscosidad. La zona descendente lineal se conoce como zona de la ley de la potencia.

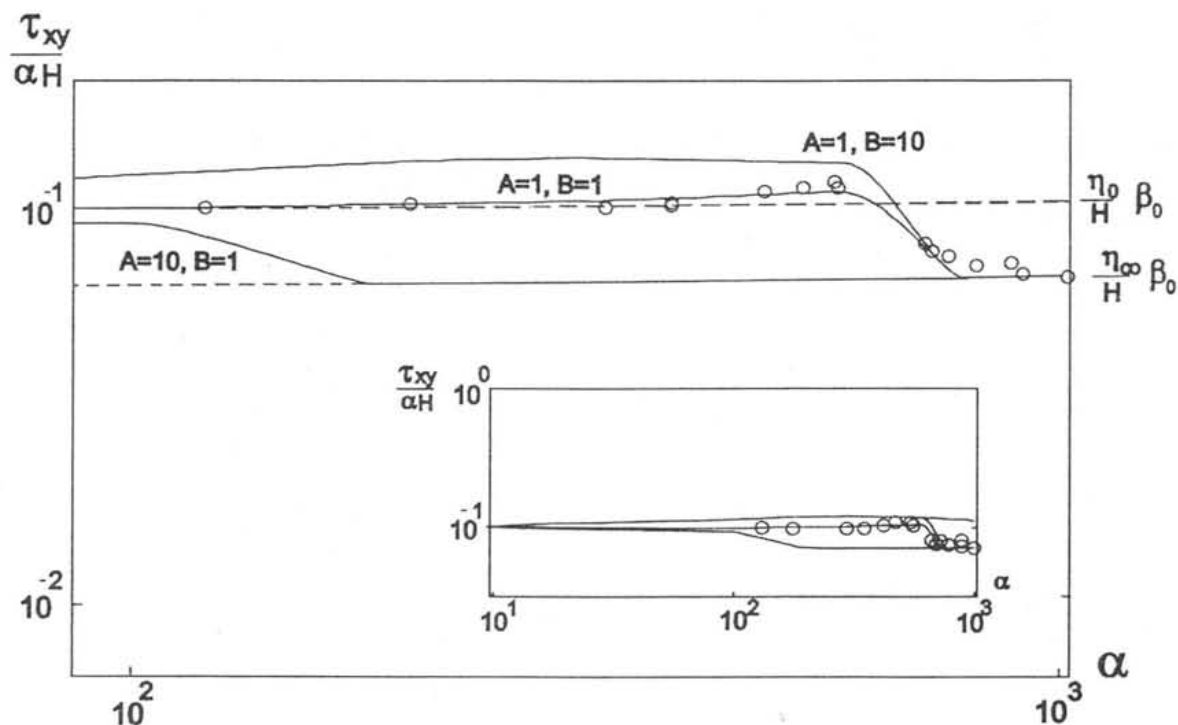


Figura 4.3.2. Curvas adimensionales correspondientes a la viscosidad cortante contra la rapidez de deformación obtenidas variando los parámetros cinéticos A y B.

En zona de la ley de la potencia se observa una pendiente mayor a medida que la red es más resistente al flujo, y se presenta cuando la rapidez de deformación es mayor, debido a que el mecanismo que genera este comportamiento es la descomposición de la red transitoria; las pendientes para los tres casos ilustrados son -0.87 para $(A=10, B=0.1)$, -1.046 para $(A=10, B=1)$ y -1.069 para $(A=1, B=1)$. El modelo de redes transitorias no predice este comportamiento.

Una predicción del modelo que debe tomarse en cuenta, es el régimen de adelgazamiento al corte, cuando $l(\omega_i)$ se aproxima a un valor constante de $1/3$; en este caso el régimen de regeneración de estructuras es menor al tiempo característico de flujo, y las estructuras generadas por el flujo prevalecen por un intervalo específico para la rapidez de deformación. El régimen de deformación de la red debido al flujo supera el régimen de regeneración, entonces se obtienen

valores de la viscosidad superiores a la primera zona newtoniana. Este comportamiento se presenta en polímeros asociativos³², tensoactivos, micelas tipo gusano^{33, 34}.

Un hecho que destaca al variar los parámetros cinéticos e impartir un carácter débil a la red transitoria es la desaparición de la cresta que presentan las curvas, esto puede interpretarse como el predominio del carácter viscoso debido al mecanismo adicional que la degradación de las estructuras representa. Todas las curvas coinciden en una segunda zona newtoniana, donde nuevamente la viscosidad no depende de la rapidez de deformación. Este valor corresponde al valor de la viscosidad del medio.

Es interesante, hacer notar que todas las curvas de viscosidad, sin importar los parámetros cinéticos, coinciden para valores pequeños de la rapidez de deformación (recuadro de la figura 4.3.3); lo cual se debe a que el sistema tiende naturalmente a permanecer estructurado.

En la figura 4.3.3 se trazó la primera diferencia de esfuerzos normales contra la rapidez de deformación, y en el recuadro se ilustra el comportamiento de N_1 para valores reducidos del cuadrado de la rapidez de deformación. N_1 posee valores relativamente grandes para una malla poco estructurada, en comparación con una malla estructurada que es más elástica.

Para valores bajos en la rapidez de deformación el comportamiento de N_1 es cuadrático en relación a la velocidad de deformación (límite de Maxwell), y la pendiente disminuye en la medida que la rapidez de deformación aumenta. Una interesante predicción es un descenso abrupto posterior a un valor crítico de la rapidez de deformación. Esta característica no es predicha por el modelo de redes transitorias clásico y está relacionada con el predominio de los microestados que caracterizan una red poco estructurada (red degradada o rota). Este comportamiento aparece acompañado del fenómeno conocido como flujo bandeado^{31, 34}, que implica una modificación considerable de la estructura.

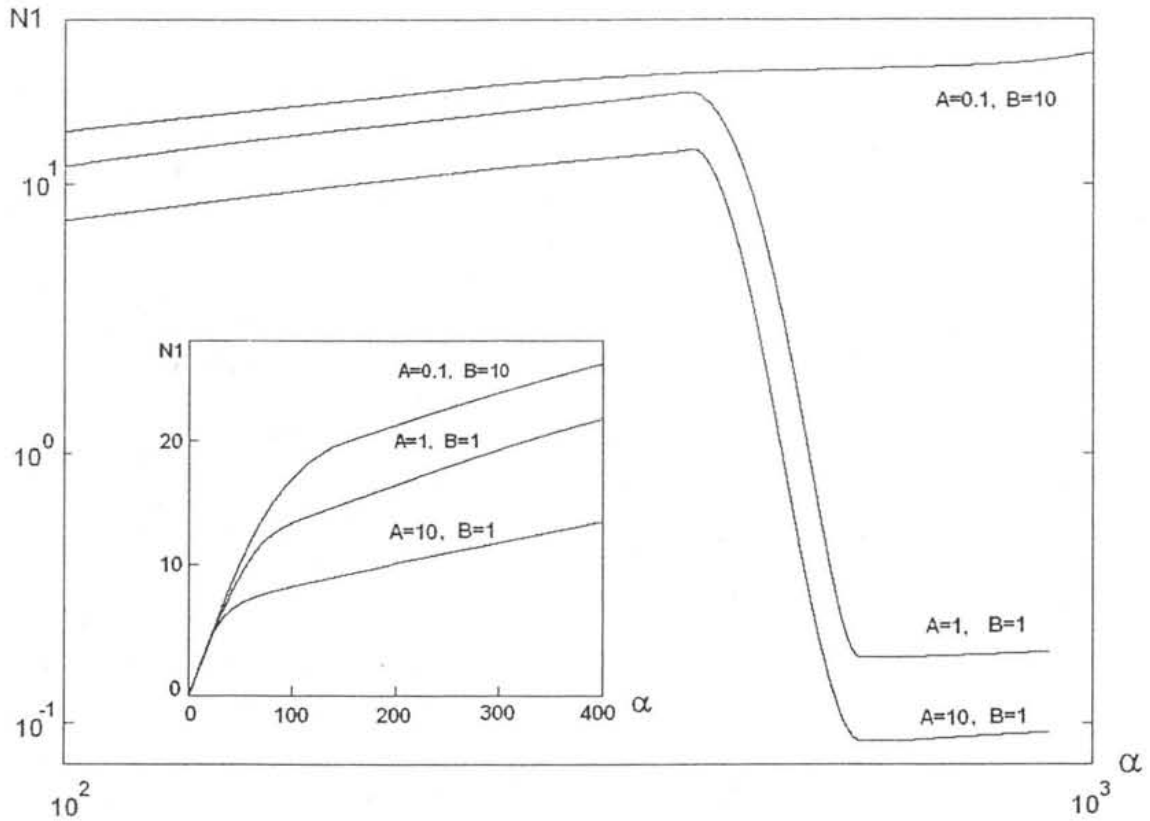


Figura 4.3.3. Curvas correspondientes a la primera diferencia de esfuerzos normales contra la rapidez de deformación adimensional para varias parejas de valores de los parámetros cinéticos A y B.

IV.4 Estado Transitorio

El estado transitorio ocurre en el intervalo de tiempo en el que el sistema responde a la acción de una fuerza externa alterando su contenido de energía. Este cambio en el estado de energía se manifiesta con un cambio en la posición o la estructura del sistema, de modo que se alteran variables como la velocidad y la viscosidad y la distancia entre nodos. Eventualmente el sistema adopta una condición donde el comportamiento de estas variables ya no cambia en el tiempo; esta condición se conoce como estado estacionario y al intervalo de tiempo anterior al estado estacionario, se denomina régimen transitorio.

En esta sección se analizarán los casos más ilustrativos que el modelo presenta. El primero corresponde a un sistema donde la red transitoria es resistente a la acción del flujo y tiene un tiempo de regeneración relativamente

corto, y se caracteriza por tener una variación de la distancia entre nodos poco significativa, aún en la condición de flujo más enérgica. En el segundo caso, la red es susceptible a la ruptura y el tiempo de recuperación es el más lento, de modo que la distancia entre nodos alcanza valores cercanos a uno, que corresponden a configuraciones donde existen cadenas que no están interactuando, pues han sido ordenadas por el flujo y, en consecuencia, la red se degrada casi en su totalidad.

IV.4.1 Relajación de Esfuerzos

Antes de iniciar con los casos, para el inicio de flujo es necesario determinar los tiempos de relajación para los dos casos que se presentan, pues se referirá la respuesta del sistema a estos tiempos de relajación que caracterizan cada sistema en lo individual. Con el objetivo de conocer el tiempo de relajación característico del sistema, el primer caso que se analiza es la relajación de esfuerzos.

El tiempo de relajación permite conocer cuanto le toma a un material recuperarse de las deformaciones que sufre en su estructura debidas a la influencia de una fuerza, con ello permite conocer la influencia de un experimento anterior sobre la respuesta futura del sistema. Esto es especialmente importante en la determinación de propiedades como la tixotropía³⁵.

En las figuras 4.4.1 y 4.4.2, se presentan las curvas de relajación de esfuerzos para dos tipos de redes; en el primer caso la red es resistente al flujo, y en el segundo caso se tiene una red débil que muestra una degradación considerable cuando el sistema fluye.

En el primer caso, la red posee una velocidad de regeneración elevada que está definida con un valor de A igual a 1 y B de 1. El segundo sistema, figura 4.4.2, corresponde a una red que se degrada con facilidad y se recupera de manera lenta con valores para los parámetros cinéticos A igual a 0.1 y B de 10.

En ambos casos, el tiempo de relajación se calcula considerando que el esfuerzo adimensional es suficientemente pequeño para un valor del esfuerzo de 10^{-3} , de modo que se considera que pasado este tiempo, el experimento anterior no afecta apreciablemente la respuesta del sistema de un experimento posterior; así, el tiempo de relajación se obtiene para este valor del esfuerzo. Debido a que la constante cinética A gobierna el mecanismo de regeneración, el tiempo de relajación depende únicamente de A.

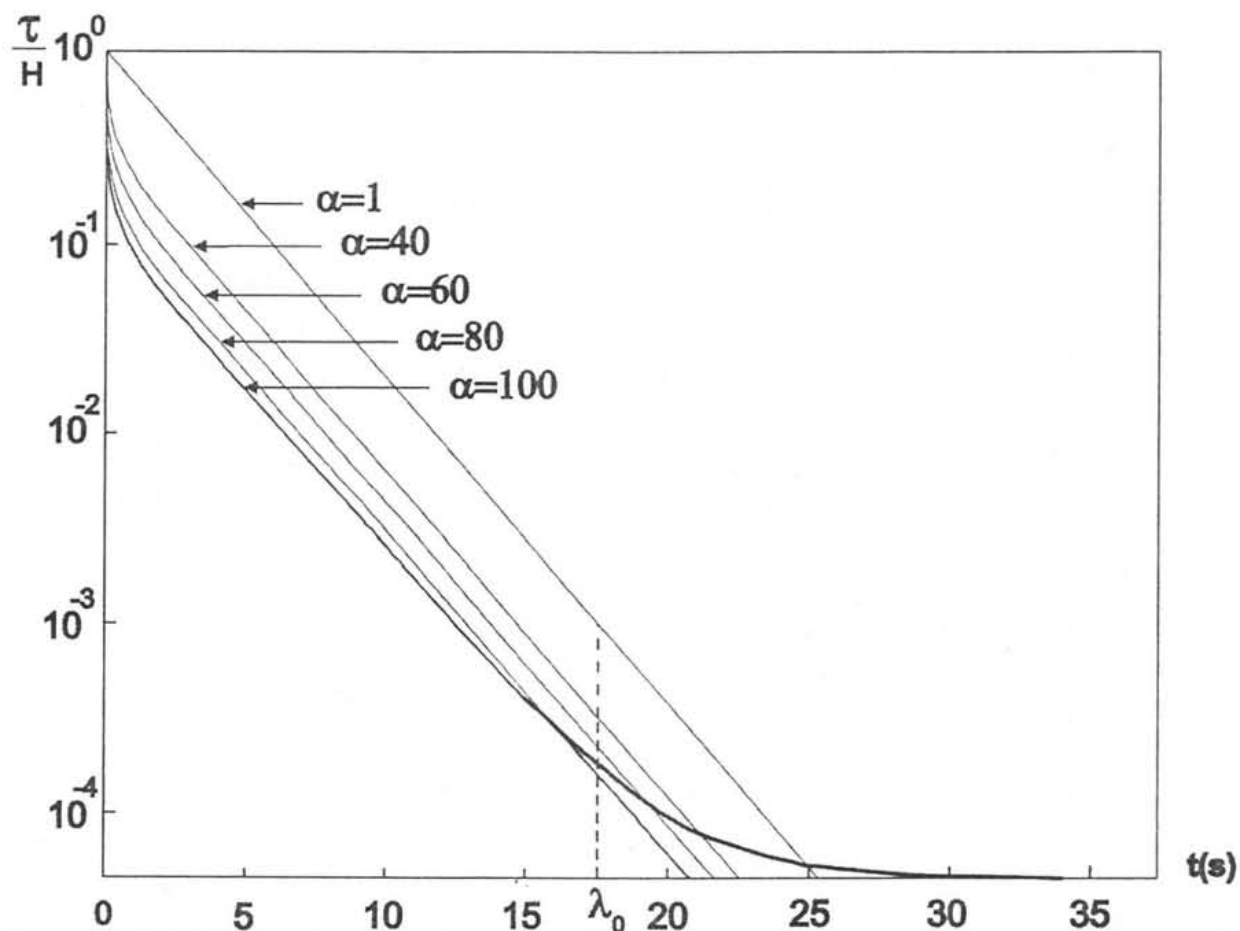


Figura 4.4.1. Curvas de relajación de esfuerzos para diferentes valores en la rapidez de deformación, considerando valores de $A=1$ y $B=1$.

Respecto a la rapidez de deformación adimensional se observa en ambos casos que, para $\alpha=1$, la relajación sigue una recta en el esfuerzo que revela un tiempo de relajamiento único (monoexponencial); esto significa que, a rapidez de deformación menores a 1, el sistema se comporta como el modelo de Maxwell con un único tiempo de relajación.

A medida que la rapidez de deformación aumenta, las estructuras comienzan a degradarse dando lugar a un espectro de tiempos de relajación. En estos casos se observa que, a medida que α aumenta, los tiempos de relajación disminuyen hasta un límite para el cual el tiempo de relajación no varía al aumentar la rapidez de deformación. Este límite se presenta porque el efecto del flujo sobre las estructuras cesa a medida que las estructuras se acercan al estado de máxima degradación, donde la única configuración existente es ω_0 ; posterior a este punto, el sistema no absorbe más energía por reestructuración, ya que no existen mas estructuras a degradar.

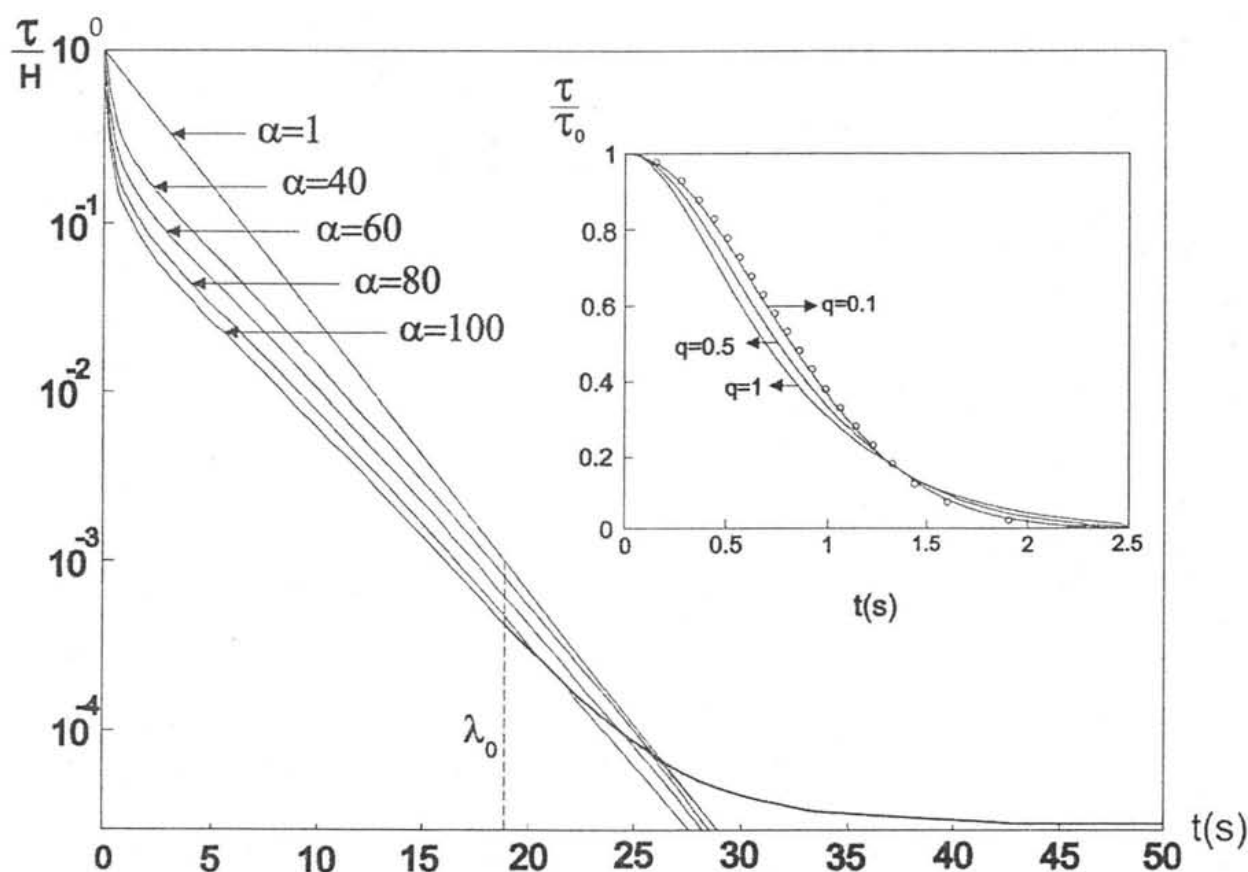


Figura 4.4.2; Curvas de relajación de esfuerzos para diferentes valores en la rapidez de deformación, considerando valores de $A=0.1$ y $B=10$.

En el inicio de la relajación las curvas disminuyen con mayor rapidez a medida que la rapidez de deformación es más grande y, posteriormente, el sistema se relaja en forma casi lineal. Se observa en el primer caso que, con un valor para $A=1$, las pendientes de las líneas son idénticas; mientras que en el segundo caso, donde $A=0.1$,

las curvas de relajación tienden a converger en un punto. Este aspecto se detalla en la sección IV.5.1.

La diferencia en las pendientes es atribuible a que en el segundo experimento la red se degrada de forma apreciable, aún para valores pequeños en la rapidez de deformación. En consecuencia, el efecto de las estructuras se hace patente durante todo el intervalo de la relajación. Esto puede interpretarse como el resultado de la diferencia en el tipo de estructura que cada curva posee y por eso las curvas de relajación presentan trayectorias tan diferentes; es posible concluir de este comportamiento que el tiempo de relajación de un sistema aumenta en la medida en que su estructura interna se encuentre degradada en mayor medida.

Respecto a las curvas de relajación obtenidas con el modelo, se observa que, para un valor de la rapidez de deformación de 100, la curva disminuye de forma asintótica a un valor específico en el esfuerzo; esta peculiaridad se debe a que, cuando la rapidez de deformación es lo suficientemente grande para degradar totalmente las estructuras, al suspender el flujo la regeneración se lleva a cabo en dos etapas principales, la primera corresponde a la rápida formación de nodos y la segunda a la formación de una red continua; de modo que el esfuerzo remanente corresponde al esfuerzo que implica la reformación de la red.

En el recuadro de la figura 4.4.2, se muestran los resultados obtenidos con el modelo de Spenley, Case y McLeinish³⁶, donde los puntos experimentales fueron obtenidos con micelas tipo gusano por Berret, Denis y Porte³⁷, donde q es cociente entre el esfuerzo cero y el esfuerzo de flujo bandeado. Esta información es especialmente útil por que presenta un cruce en las curvas de relajación que también es predicho por el modelo que se presenta en esta tesis.

De acuerdo a información experimental^{38, 39, 40} se encuentra que la relajación de muchos sistemas sigue un comportamiento como el mostrado en la ecuación IV.4.1, en la curva dibujada con una línea mas gruesa, donde el parámetro ε es menor a uno.

$$\frac{\tau_{xy}}{\tau_{xy}^{ss}} = e^{-\left(\frac{t}{\lambda_0}\right)^\varepsilon} \quad \text{IV.4.1}$$

Si se aplica dos veces el logaritmo natural a esta ecuación se obtiene una línea recta con pendiente ε .

$$\ln\left(-\ln\left[\frac{\tau_{xy}}{\tau_{xy}^{ss}}\right]\right) = \varepsilon \ln\left(\frac{t}{\lambda_0}\right)$$

IV.4.2

En la figura 4.4.3 se muestra el comportamiento del doble logaritmo del esfuerzo contra el logaritmo del tiempo dividido por el tiempo de relajación de acuerdo con la expresión IV.4.2. En el recuadro de la misma figura se observa la gráfica logarítmica del cociente del logaritmo negativo del esfuerzo entre el tiempo entre el tiempo de relajación. Se puede apreciar que existe una zona recta, que puede considerarse como asociada al fenómeno conocido como extensión exponencial "stretch exponential". Al evaluar la pendiente en esta zona se obtienen valores para ε para tres combinaciones de A y B. Estos valores van desde 0.611 para una red resistente al flujo (A=1, B=1), 0.71 para (A=1, B=10) y, finalmente, 0.768 para la red más susceptible al flujo (A=0.1, B=10).

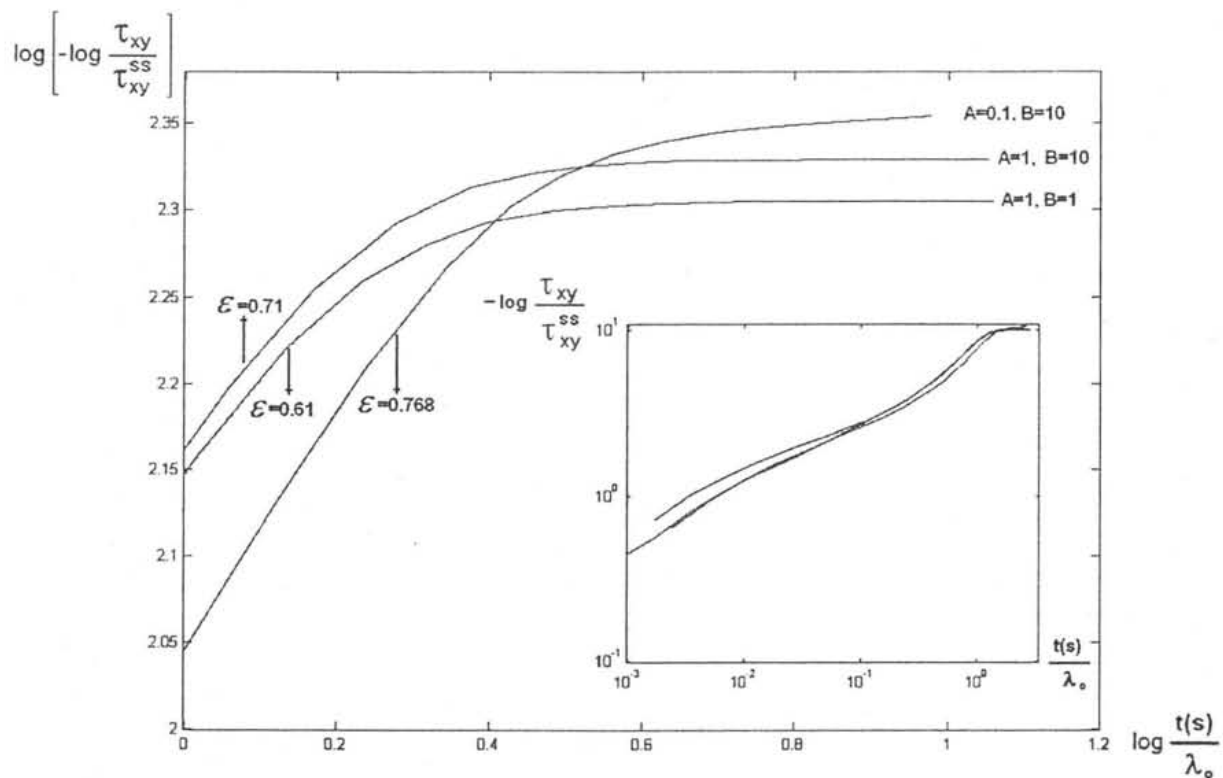


Figura 4.4.3. Gráfica adimensional del doble logaritmo de la relajación del esfuerzo contra el logaritmo del tiempo para tres combinaciones de A y B.

Este es un resultado muy importante, ya que estos valores se encuentran cercanos a los valores típicos reportados en la literatura⁴¹, con lo cual es posible

afirmar, por un lado, que las suposiciones sobre las que se basa este modelo son adecuadas y se ven confirmadas con amplia evidencia experimental y, por otro lado, el modelo aporta argumentos teóricos simples que permiten explicar este comportamiento con consideraciones moleculares.

IV.4.2 Esfuerzo Transitorio

Un aspecto muy interesante, que el modelo aporta es la capacidad de describir en detalle el comportamiento del sistema en estado transitorio. De acuerdo con el esquema de ecuaciones cinéticas, es posible conocer las concentraciones de cada microestado y la distancia entre nodos en cualquier instante; la comparación de estas variables moleculares con propiedades macroscópicas como el esfuerzo y la viscosidad permite entender cuál es el papel que toma la estructura de la red transitoria cuando el sistema se deforma o fluye.

En las figuras 4.4.4 y 4.4.5 se muestran las respuestas en el esfuerzo del sistema cuando se aplica una rapidez de deformación constante por un periodo superior al tiempo de relajación analizado en la sección anterior. Son valores considerados para los parámetros cinéticos A y B que buscan poner de manifiesto las propiedades de la red al variar su resistencia al flujo y el tiempo de regeneración.

En esta sección se analizan los dos casos extremos tratados en la relajación de esfuerzos. En el primer caso, la red es resistente al flujo, de modo que las estructuras no se ven fuertemente afectadas cuando el sistema fluye y en el segundo caso, la red es muy sensible al flujo y se degrada con facilidad, mostrando valores para la distancia entre nodos cercanos a uno.

En la figura 4.4.4 se muestran las curvas del esfuerzo con respecto al esfuerzo en estado estacionario, marcado con una doble S, contra el tiempo adimensional, para un intervalo de valores en la rapidez de deformación, referida al parámetro α , de entre 100 y 30.

El comportamiento que se observa, cuando el parámetro de regeneración de la red A es uno y el de resistencia ante flujo B es también uno, es el de un material más elástico que viscoso; para un valor de la rapidez de deformación de 100 la respuesta es una cresta pronunciada y un posterior descenso rápidamente amortiguado. En la medida en que α decrece, la respuesta elástica del material es menos evidente y el

carácter viscoso es dominante, debido al aumento en la distancia entre nodos que caracteriza la degradación de la red por el flujo, figura 4.4.8. Es importante hacer notar que el mecanismo de degradación de la red, representa un segundo mecanismo disipativo que amortigua las oscilaciones de los segmentos de la red. En esta primera gráfica, el valor de la distancia entre nodos se aleja poco del valor de un tercio que corresponde a una red que no se ve afectada fuertemente por el flujo, y también es representativa del modelo clásico de redes transitorias, donde la distancia entre nodos es una constante. Esta situación es igualmente verificable en las curvas del estado estacionario.

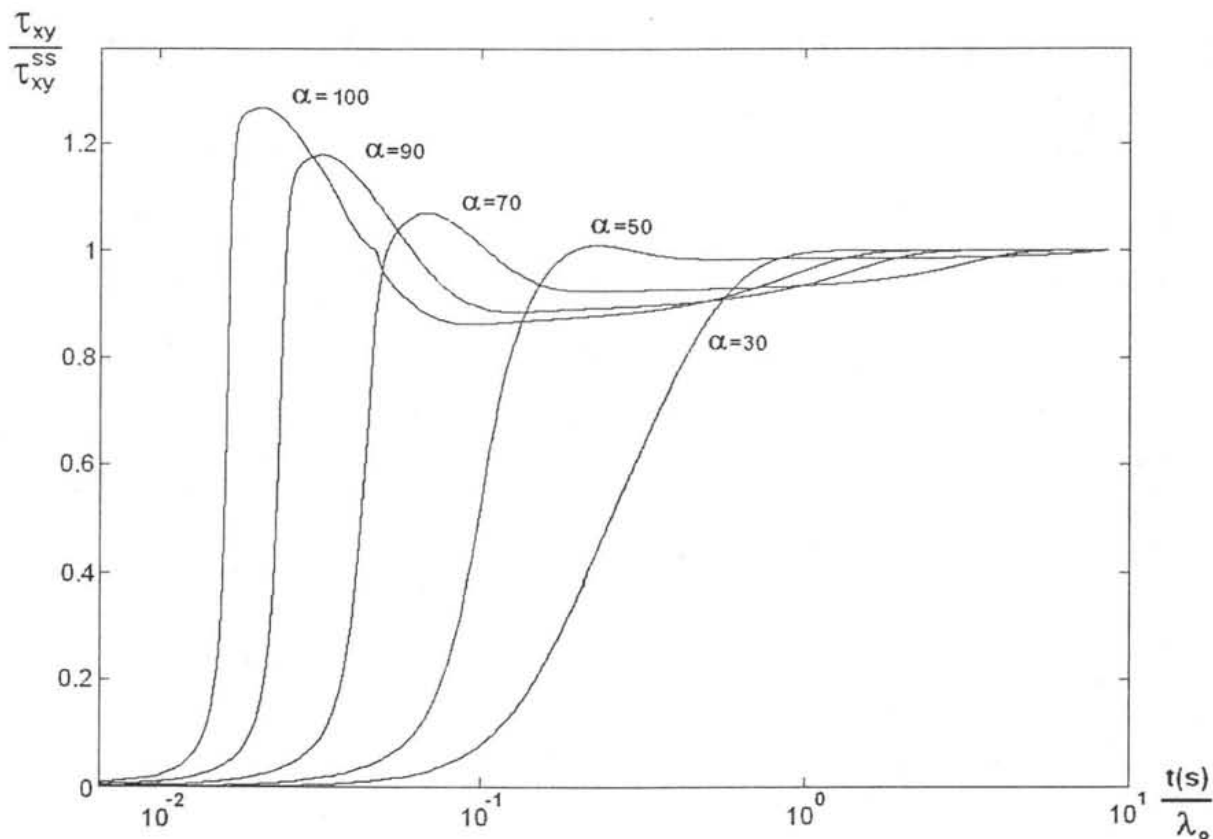


Figura 4.4.4; Esfuerzo adimensional contra tiempo considerando valores para $A=1$ y $B=1$.

En la figura 4.4.5 se presentan curvas de respuesta en el esfuerzo para una red que posee una constante de estabilidad ante el flujo B de 10 y un parámetro de regeneración A de 0.1. Esto significa que se tiene una red que se rompe con relativa facilidad, y que se regenera lentamente, de modo que poseerá valores de la distancia entre nodos cercanos a uno y absorberá energía con facilidad, transformando su estructura para prácticamente cualquier valor en la rapidez de deformación. Lo anterior

significa que el carácter elástico de la red no se pone de manifiesto con facilidad ya que la longitud de los segmentos aumenta con la rapidez de deformación, permitiendo que el esfuerzo que la red puede soportar aumente más que en una red relativamente rígida. Se puede concluir que, con este comportamiento, el sistema es capaz de disipar energía adquiriendo nuevas configuraciones.

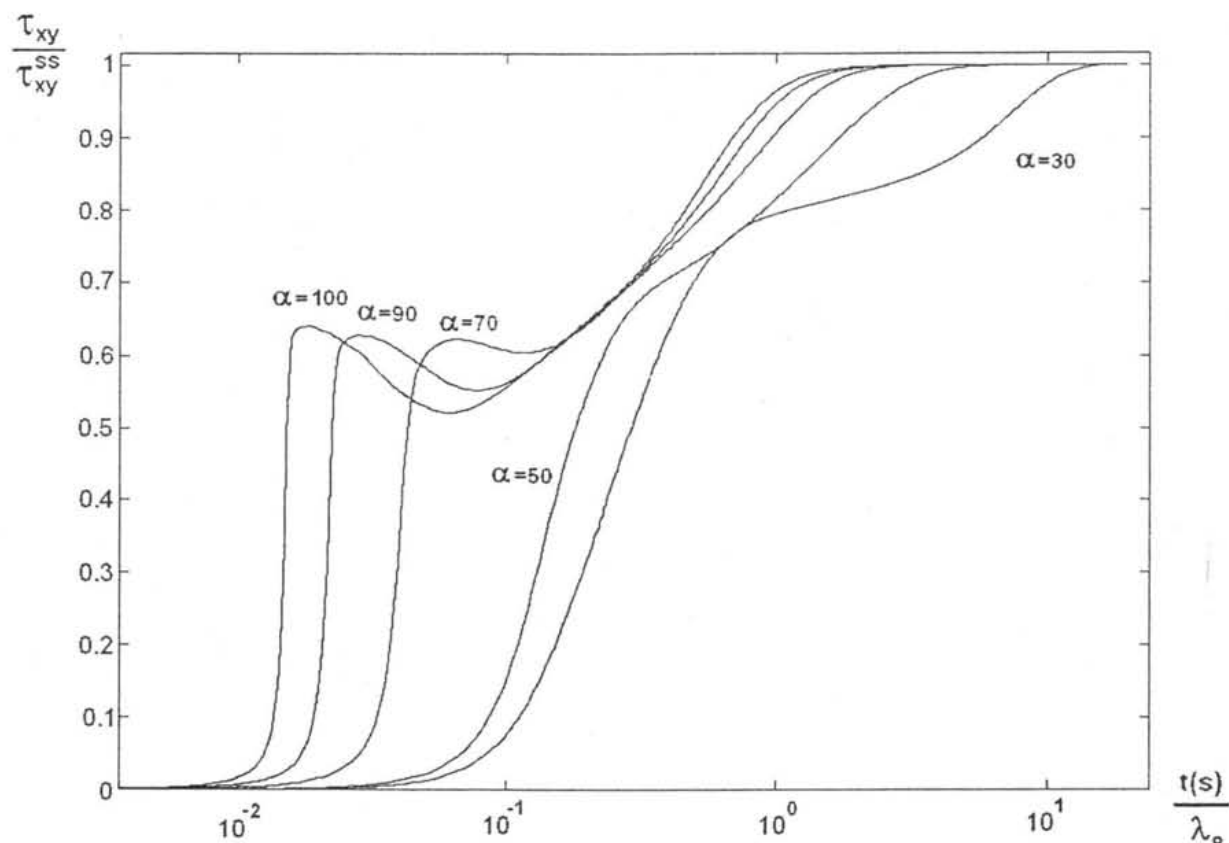


Figura 4.4.5; Esfuerzo contra tiempo considerando valores de $A=0.1$ y $B=10$.

Cabe mencionar que el estado estacionario se encuentra por arriba de los máximos transitorios para todas las curvas, y que, cuando la red es más susceptible a la acción del flujo, aparecen mínimos transitorios que no existen en una red resistente al flujo (Modelo clásico). Cuando la velocidad de deformación α es suficientemente pequeña, para no alterar la estructura de la red transitoria, las curvas obtenidas para una red resistente al flujo $\alpha=30$ (figura 4.4.4) y las curvas muy por debajo de $\alpha=30$ (figura 4.4.5), tienen comportamientos idénticos, que corresponden a los de una red que no se degrada con el flujo.

En la figura 4.4.6, se muestra el esfuerzo adimensional contra la deformación. Se observa que los máximos coinciden en un valor de deformación de tres para todos los valores de la rapidez de deformación que corresponde al inverso de la distancia entre nodos en el estado más estructurado, lo cual significa que su estructura no sufre cambios significativos cuando fluye. Para este sistema, la red se deforma poco y la distancia entre nodos (figura 4.4.10) permanece cercana a un tercio, que es el valor de equilibrio.

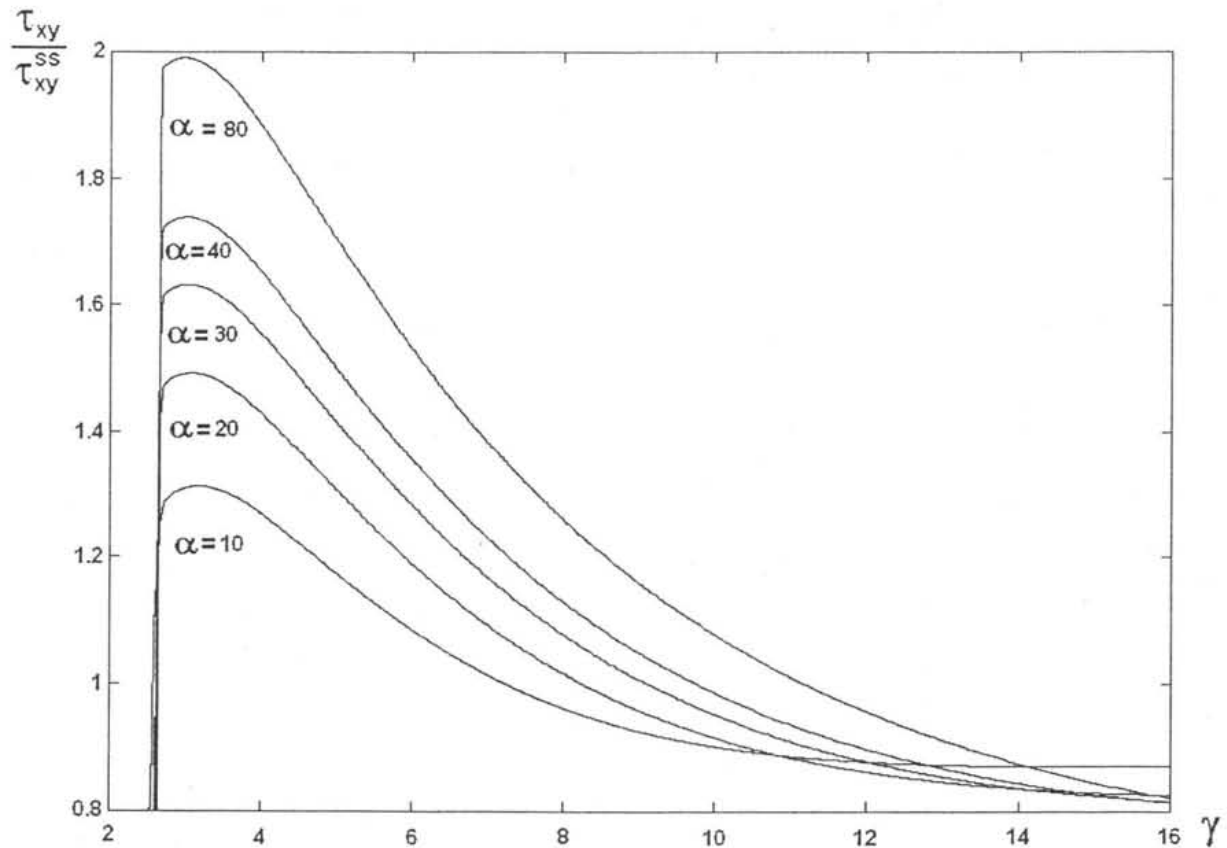


Figura 4.4.6; Curvas de esfuerzo contra deformación para diferentes valores en la rapidez de deformación, considerando valores de $A=1$ y $B=1$.

La respuesta en el esfuerzo (gráfica 4.4.7) corresponde a una red que es susceptible de romperse por la acción del flujo ($A=0.1$, $B=10$). Los máximos en las curvas de esfuerzo contra deformación disminuyen y se desplazan a la izquierda a medida que la deformación aumenta. Este comportamiento cambia para un valor de 20 en la rapidez de deformación. Para valores mayores en la velocidad de deformación, los máximos aumentan y se desplazan a la derecha; este fenómeno se debe a que, a

medida que la deformación aumenta, las estructuras se degradan, absorbiendo energía, y la distancia entre nodos también aumenta. En consecuencia, el máximo en el esfuerzo también se desplaza a medida que la distancia entre nodos máxima cambia su valor.

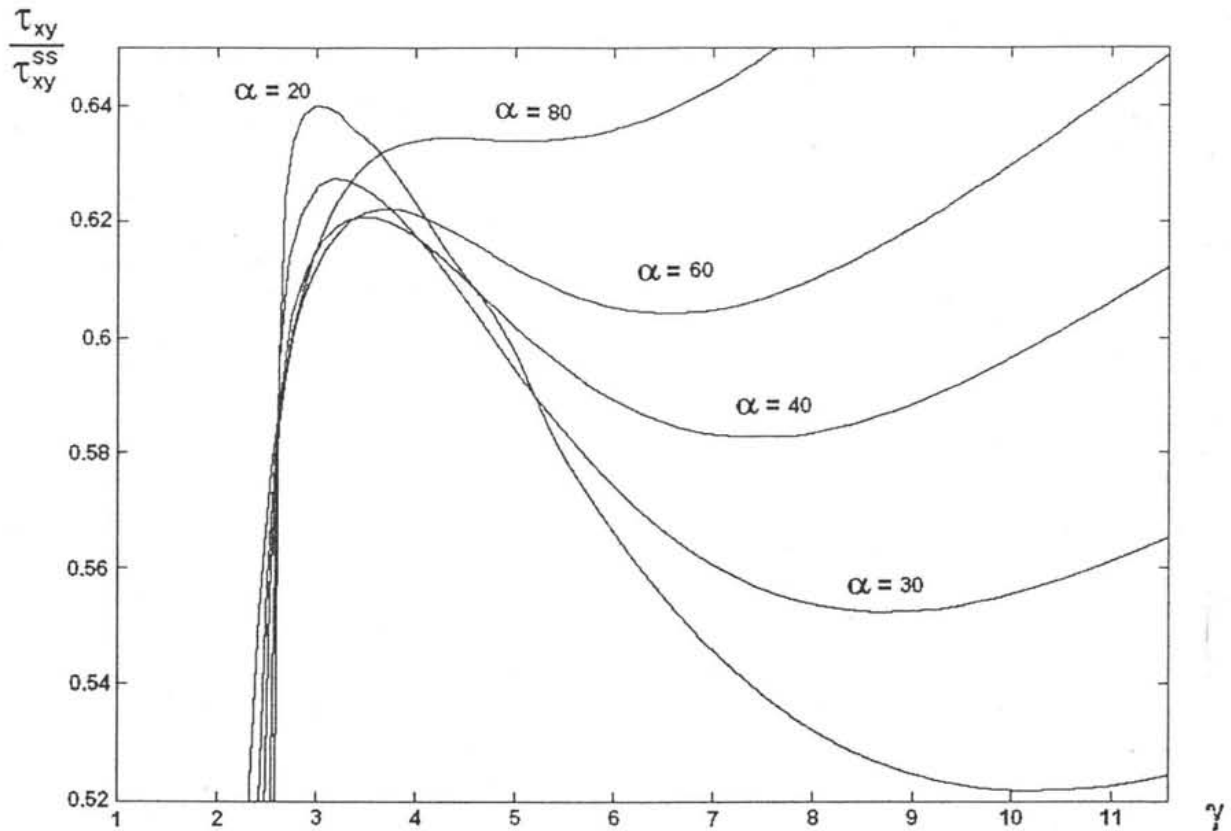


Figura 4.4.7; Curvas de esfuerzo contra deformación para diferentes valores en la rapidez de deformación, considerando valores de $A=0.1$ y $B=10$.

IV.4.3 Distancia entre nodos

En la figura 4.4.8 se muestra el comportamiento de la distancia entre nodos cuando el sistema se somete a una rapidez de deformación α y para diferentes combinaciones de los parámetros A y B. En general la distancia entre nodos aumenta a medida que se incrementa la rapidez de deformación; la distancia entre nodos tiene una variación marginal que caracteriza una red resistente al flujo para valores elevados del parámetro A, o muy pequeños del parámetro B, y se mantiene prácticamente constante para valores de la rapidez de deformación inferiores a 2, lo que significa que, para ese valor de rapidez de deformación, la disipación viscosa es también muy

pequeña como para provocar un cambio apreciable en las concentraciones de equilibrio de los microestados. Lo anterior es congruente con los argumentos expresados en este capítulo para el modelo clásico de redes transitorias.

De acuerdo con los anteriores argumentos, a medida que la red se hace más susceptible al flujo y la velocidad de regeneración disminuye, la distancia entre nodos aumenta y es posible degradarla en su totalidad.

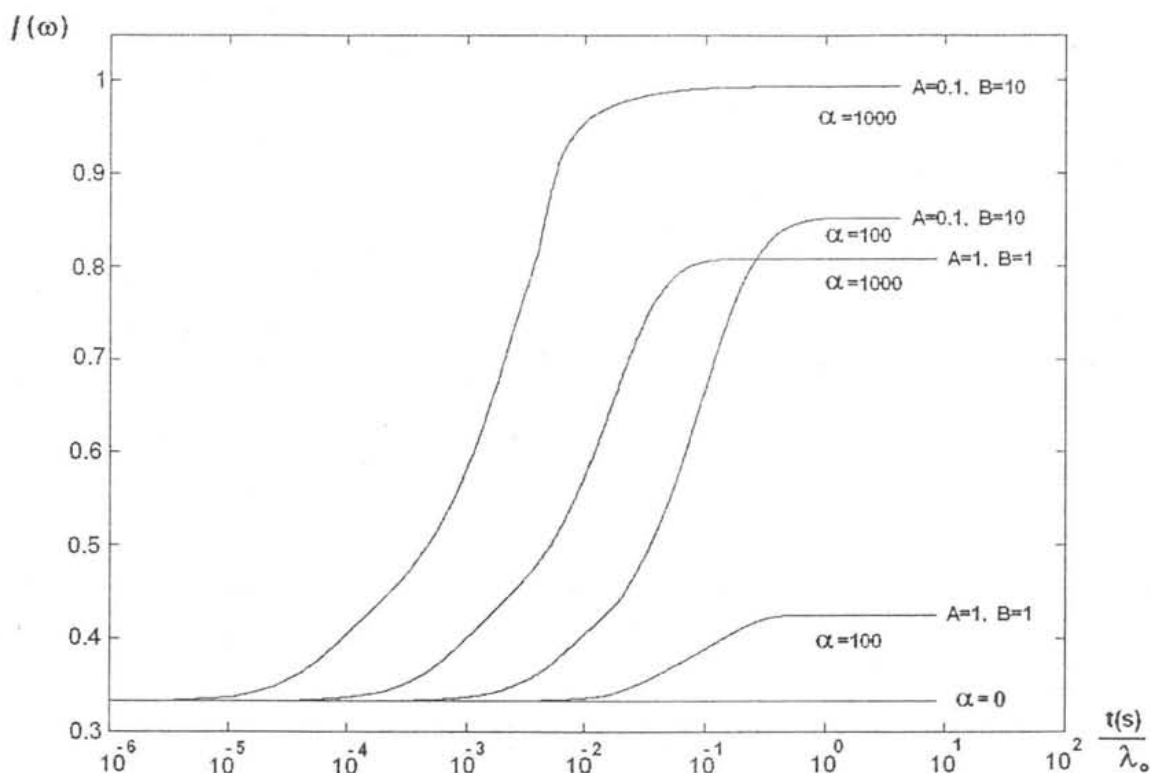


Figura 4.4.8; distancia entre nodos contra tiempo para diferentes valores en la rapidez de deformación considerando diferentes combinaciones de A y B.

Así, para un valor de 100 en la rapidez de deformación, y considerando una red que se regenera con lentitud y que es susceptible al flujo ($A=0.1$ y $B=10$), la distancia entre nodos alcanza el valor de uno, que corresponde a una la red se ha degradado en su totalidad y las cadenas se encuentran alineadas con el flujo, con lo que no interactúan entre sí. Por supuesto, en ausencia de flujo, la distancia entre nodos es un tercio, y de acuerdo al esquema cinético planteado, representa una red totalmente estructurada.

el régimen de desaparición de nodos asociada con la cinética de destrucción de estructuras. La cual se hace patente cuando la desaparición de nodos en el tiempo ocurre con un régimen acelerado; es decir, que la pendiente de la curva de respuesta en el tiempo para la desaparición de los nodos es muy pronunciada. En el caso de una malla altamente sensible al flujo y con una velocidad de regeneración lenta, el mínimo posee el mismo valor que el valor de equilibrio, y entre ellos es distinguible un máximo que pone de manifiesto el carácter inercial en la respuesta del número de nodos.

Cuando la resistencia de la red con el flujo decrece, se observa, en la mayoría de los casos, que el mínimo es más pronunciado respecto al valor de equilibrio.

IV.4.5 Microestados

En las figuras 4.4.10 y 4.4.11 se muestran las respuestas de las estructuras cuando se asigna un valor de 100 para la rapidez de deformación. Para este par de casos se consideran dos tipos de redes; una débil y otra resistente al flujo.

Las concentraciones de los microestados están normalizadas con respecto al número total de cadenas entre el volumen de la solución C_{ω_T} . Estos dos análisis pueden ser interpretados como la respuesta de las estructuras ante el flujo. De este modo, un flujo débil está caracterizado por su efecto sobre las estructuras. Cuando la red transitoria prácticamente no se altera, la concentración de los microestados no varía de la condición de equilibrio. Por otro lado, un flujo fuerte es capaz de degradar la red transitoria hasta el grado de disminuir significativamente el número de nodos y, en consecuencia, las estructuras desaparecen.

En el caso que se ilustra en la figura 4.4.10, las estructuras se degradan en forma marginal ante la aplicación de flujo, y el número de nodos no se modifica apreciablemente. Todas las configuraciones se encuentran en una concentración similar; sin embargo, existe una variación en las concentraciones a escala muy pequeña de modo que se observa que la concentración de ω_4 disminuye a medida que las concentraciones de las demás especies aumentan. Únicamente la concentración de ω_3 y ω_2 presentan un cambio en el régimen de crecimiento. Lo cual debe a que son estructuras de transición entre una red continua y cadenas aisladas; por esto, en una

primera etapa, su concentración aumenta y posteriormente decrece para dar paso a configuraciones que corresponden a un sistema no estructurado.

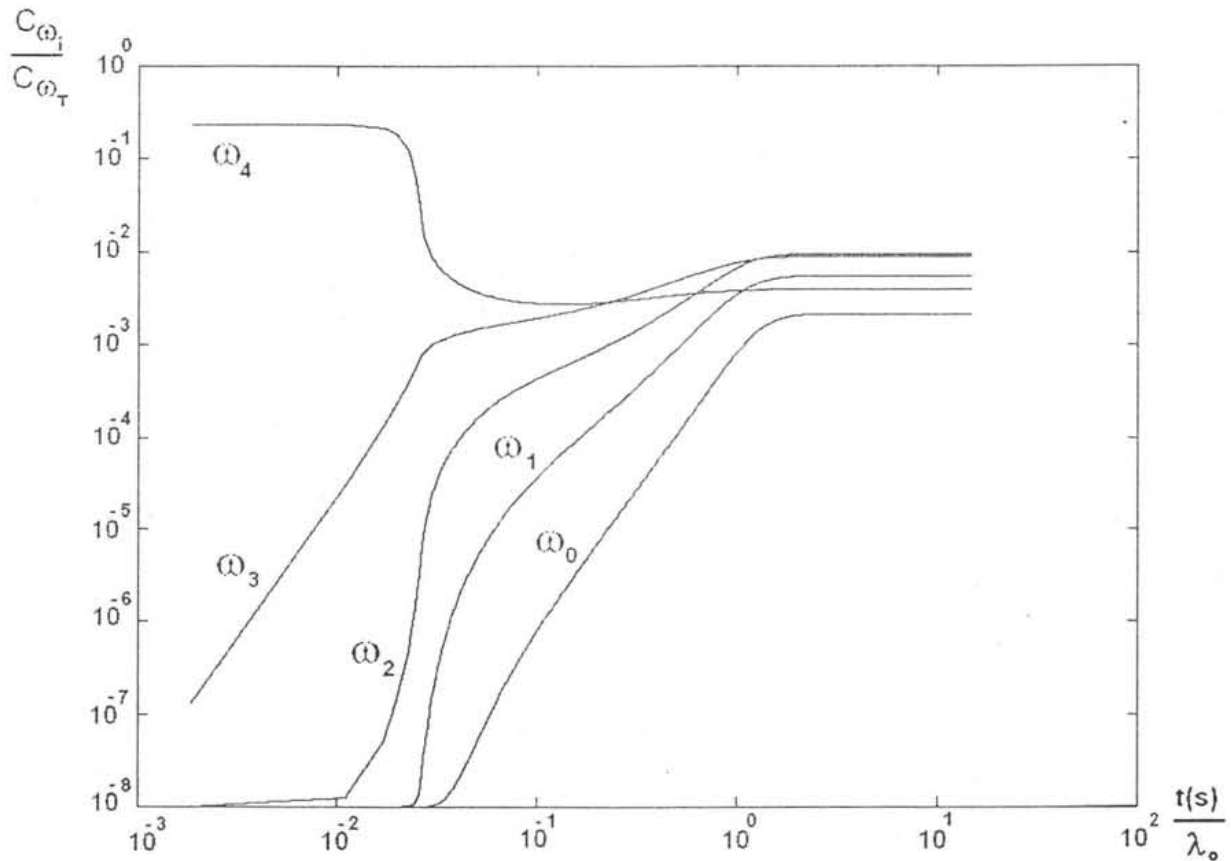


Figura 4.4.10; Numero de microestados contra tiempo adimensional
Para una rapidez de deformación de 10 y para $A=1$ y $B=1$.

En la figura 4.4.11 se ilustra el caso donde la malla ha sido prácticamente degradada por la acción del flujo y el estado ω_4 que caracteriza la red intacta ha disminuido por debajo del 1%.

Un aspecto interesante digno de resaltar, son los puntos en los que las configuraciones de los microestados se invierten, pasando de estructuras que son típicas de un sistema concentrado a uno diluido, y viceversa; estos puntos son particularmente interesantes porque su efecto es notorio en propiedades físicas como la viscosidad.

Como se analizó en la sección II.3, los microestados que forman una red continua son ω_3, ω_4 y los microestados que no representan una red continua son ω_0, ω_1 y ω_2 ; de modo que, cuando estos dos grupos de microestados ceden su predominio,

las propiedades cambian drásticamente. En particular el sistema cambia de una condición donde no existe una dirección preferente y los microestados se encuentran en el medio en forma de una red con configuraciones simétricas que se repiten en el espacio, a un estado donde las cadenas se alinean con el flujo, disminuyendo sus interacciones y por lo tanto no se presentan estructuras que mantengan unidas las moléculas.

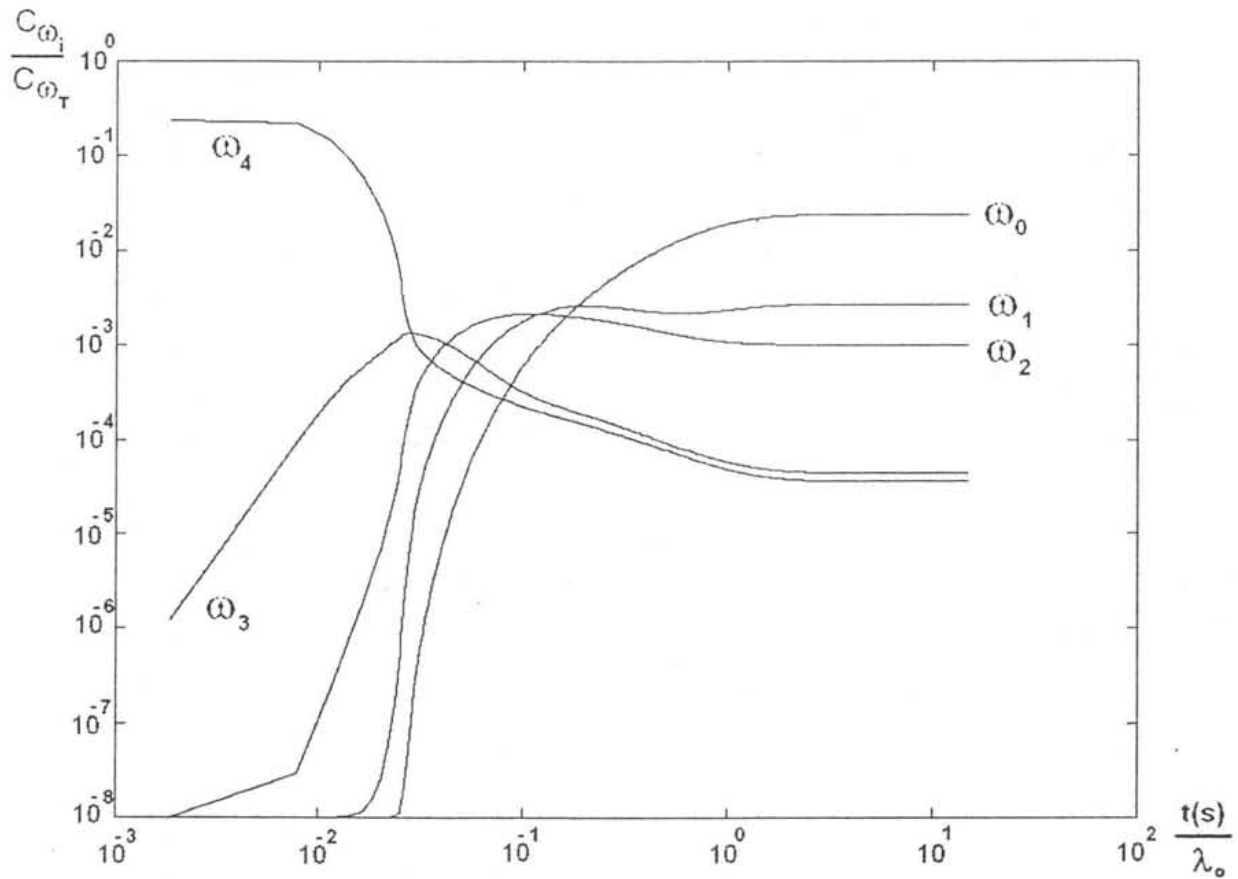


Figura 4.4.11, Numero de microestados contra tiempo adimensional
 Para una rapidez de deformación de 10 y para $A=0.1$ y $B=10$.

Es interesante recalcar que la diferencia entre las dos figuras son los valores de las constantes A y B. Eventualmente el comportamiento de ambos sistemas puede ser idéntico si se eligen adecuadamente los intervalos para la rapidez de deformación a los que se someten ambos sistemas.

IV.4.6 Diferencias de Esfuerzos Normales

El comportamiento de las diferencias de esfuerzos normales se muestran en la figura 4.4.12 para una rapidez de deformación α de 100 y tres combinaciones de los parámetros cinéticos. De acuerdo a los resultados predichos por el modelo clásico de Green y Tobolsky en el intervalo lineal, a baja rapidez de deformación, la segunda diferencia de esfuerzos normales es la mitad negativa de la primera.

En el caso de la red rígida representada por una menor sensibilidad de la estructura frente al flujo ($B=1$) y un tiempo de regeneración significativo ($A=1$), la red muestra en una primera etapa. A tiempos cortos, se observa una oscilación de gran amplitud relacionada con la elasticidad del sistema, y posteriormente se observa otro estado caracterizado por vibración que está relacionado con las microestructuras y posee mayor frecuencia y menor amplitud que el primer estado.

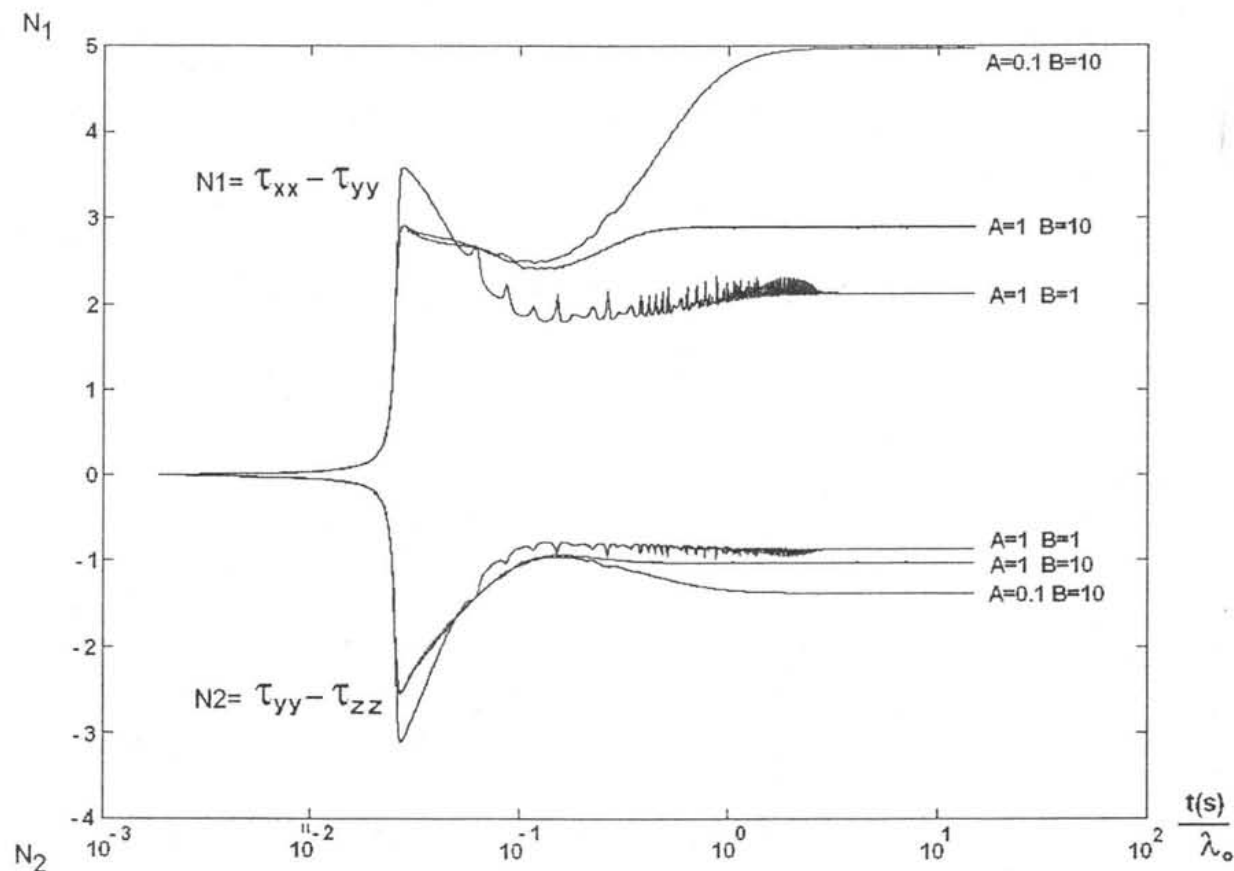


Figura 4.4.12; Primera y segunda diferencias de esfuerzos normales contra el tiempo adimensional para $\alpha = 100$.

A medida que la red se hace menos resistente al flujo ($B=10$) o la velocidad de regeneración se vuelve más lenta ($A=0.1$), la primera diferencia de esfuerzos normales, N_1 , es cada vez mayor, en valor absoluto respecto de la segunda diferencia de esfuerzos normales N_2 . Esto se debe a que, a medida que la red se degrada, la distancia entre nodos crece, y permite alcanzar mayores esfuerzos antes de llegar al esfuerzo máximo; mientras que para N_1 , la distancia entre nodos permanece sin grandes variaciones, debido a que la dirección neutra ZZ no se ve sometida a un esfuerzo suficientemente grande para modificar la estructura.

Bajo este esquema es importante hacer notar que el flujo genera anisotropía, que se ve reflejada en los valores del esfuerzo.

IV.5 Parámetros Cinéticos

Como se ha expuesto en este trabajo las constantes cinéticas A y B representan la velocidad de regeneración y la resistencia de la red ante el flujo respectivamente. Ambos procesos siguen rutas determinadas por los cambios estructurales descritos a través de una serie de etapas simples. A continuación se lleva a cabo un análisis del efecto que los parámetros cinéticos tienen sobre las propiedades del sistema.

IV.5.1 Parámetro A

El parámetro cinético A determina la velocidad de regeneración de la red transitoria y, por lo tanto, está íntimamente ligado con el tiempo de relajación.

El efecto que el parámetro A tiene sobre el tiempo de relajación se pone de manifiesto cuando la red se encuentra degradada de forma considerable, de modo que se debe de partir de un estado donde la degradación que la red ha sufrido sea grande. Para ello se asigna un valor para el parámetro B que permita obtener distancias entre nodos cercanas a uno, que representan una red totalmente degradada.

Si la red se rompe con facilidad, un valor pequeño en la rapidez de deformación será suficiente para provocar un cambio en el tiempo de relajación asociado con la regeneración de la red.

En la sección precedente se consideró un intervalo en la rapidez de deformación de 0 (ausencia de flujo) y 100; para este intervalo, el valor de $B=10$ permite una

degradación apreciable de la red y, en consecuencia, un valor de la distancia entre nodos cercano a la unidad.

Para entender el efecto que A tiene sobre el tiempo de relajación se tomo el tiempo que le toma al sistema relajarse hasta un valor para el esfuerzo de 10^{-3} , que se considera suficientemente pequen para no afectar un experimentos posterior. Para determinar el efecto de A sobre el tiempo de relajación se tomaron dos tiempos de relajación principales; el primero corresponde al tiempo de relajación de Maxwell que se obtiene con velocidades de relajación muy bajas ($\alpha=1$), y que se comporta como una línea recta figuras 4.4.1 y 4.4.2. El segundo es el tiempo de relajación límite que se observa al aumentar la rapidez de deformación hasta que el tiempo de relajación no varía con el flujo. Este tiempo de relajación límite se presenta debido a que todas las estructuras han sido degradadas, y un aumento posterior en la rapidez de deformación no altera la distancia entre nodos.

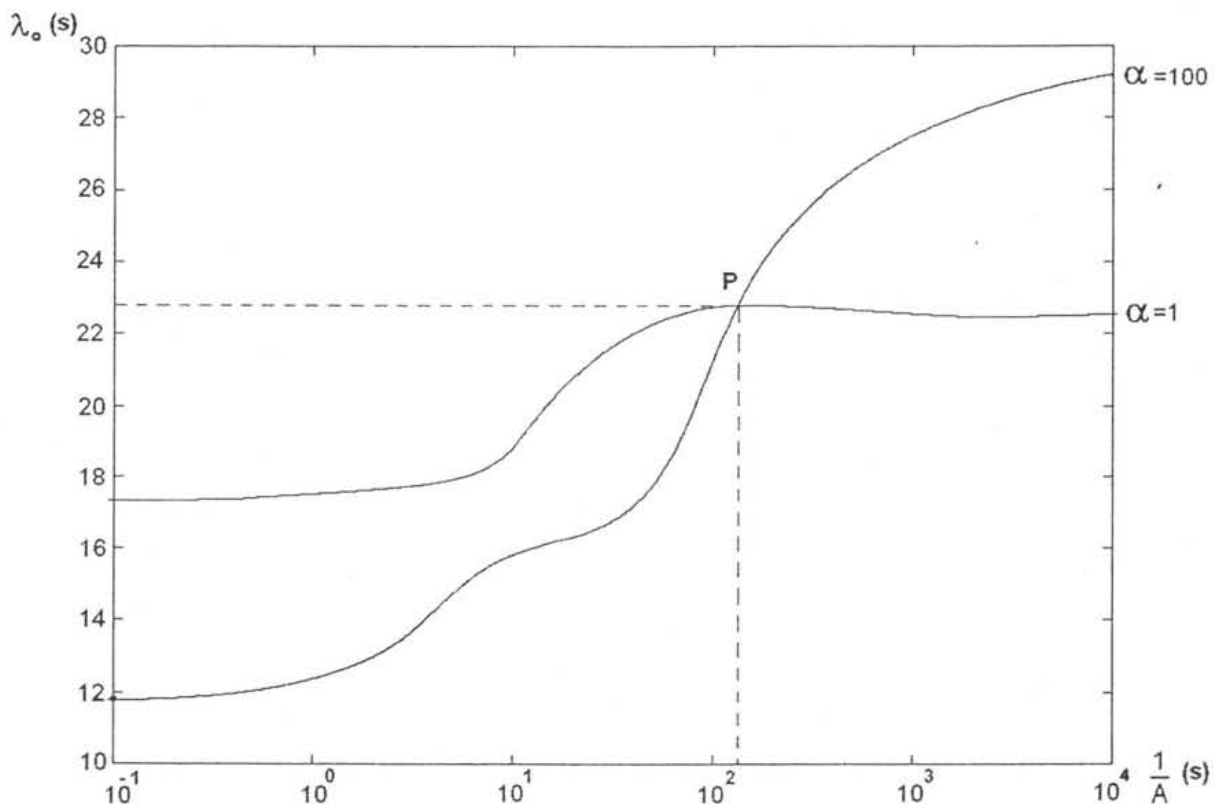


Figura 4.5.1; Tiempos de relajación contra el inverso de la constante cinética A considerando un valor para B de 10.

En la figura 4.5.1 se presenta el tiempo de relajación contra el inverso del parámetro A. Esta curva refleja en detalle el mecanismo que relaciona el tiempo de

regeneración de la red y la constante cinética A. Las curvas corresponden a valores de la rapidez de deformación adimensional de 1 y 100.

En la figura 4.5.1 se observan dos zonas para los tiempos de relajación. En la primera zona el tiempo de relajación principal aumenta lentamente para el intervalo de $1/A$ de 10^{-1} a 10^0 . A medida el inverso de A aumenta, se incrementa rápidamente el tiempo de relajación hasta llegar al punto de cruce marcado con una letra P. Después de este punto ambas curvas disminuyen el régimen de crecimiento hasta alcanzar un valor constante, que corresponde a un valor de $1/A$ mayor a 10^3 , para $\alpha=10$, cuando la rapidez de deformación es pequeña, el valor constante se presenta posterior al punto de cruce P.

La curva correspondiente a la rapidez de deformación de 1 se encuentra por arriba para valores de A grandes. Esto significa que la velocidad de regeneración de la red es grande y, por lo tanto, la red se degrada poco.

Un punto importante es la predicción de tiempos de relajación mayores a los correspondientes a la relajación monoexponencial. Esta predicción se presenta para valores pequeños de A. La línea correspondiente a la rapidez de deformación de 100 está por debajo de la curva para $\alpha=1$; esta situación se invierte para valores grandes de A, pero ambas líneas se cruzan en un valor particular marcado en la figura como el punto P, que representa el punto crítico donde los tiempos de relajación se invierten.

En el punto de intersección existe una coincidencia que corresponde con la transición de estructuras, de una red continua a un sistema desordenado. Antes y después de este punto los mecanismos de relajación son diferentes para ambas curvas.

La constante A tiene unidades de frecuencia y puede ser normalizada con respecto al tiempo de relajación. Para ello simplemente se multiplica la constante de ajuste por el tiempo de relajación.

$$A' = A \lambda_0 \quad \text{IV.5.1}$$

Esta expresión para el parámetro A, permite llevar a cabo una normalización adecuada, cuando el modelo se utiliza para la interpretación de resultados experimentales.

IV.5.2 Parámetro B

El parámetro cinético B representa la resistencia relativa de la red cuando el sistema fluye y determina el efecto de la disipación viscosa sobre la concentración de los microestados. Cuando la red es susceptible de romperse, cambia su estructura de acuerdo al esquema cinético que se propuso en la sección II.5. Estos cambios requieren de energía para que tengan lugar, y ésta se obtiene de la energía cinética que el sistema posee en función de su movimiento, de tal modo que el sistema fluye más lentamente porque la red transitoria absorbe energía al degradarse.

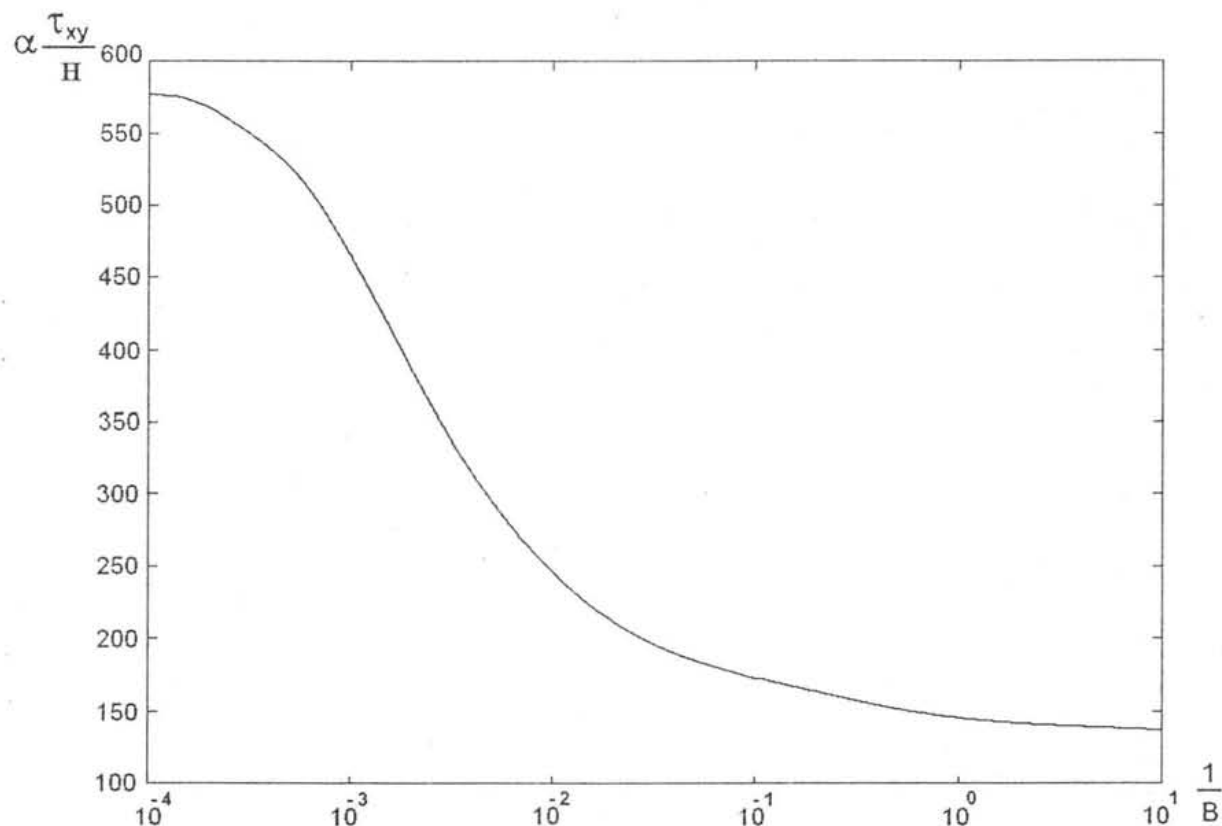


Figura 4.5.3; Disipación viscosa contra el inverso de la constante cinética B manteniendo constante el parámetro A con un valor de diez (s^{-1}) y una rapidez de deformación adimensional de diez.

En la figura 4.5.3 se muestra la variación de la disipación viscosa cuando cambia el inverso de B. En un inicio, para valores de $1/B$ del orden de 10^{-4} , la disipación viscosa disminuye lentamente; posteriormente el régimen de decrecimiento es más pronunciado hasta llegar a una zona donde la disipación viscosa no depende de $1/B$.

Este valor representa la disipación máxima que la red provoca al degradarse y, en consecuencia, le corresponde un valor de 1 para la distancia entre nodos, que representa cadenas aisladas que no interactúan. La disipación viscosa representa la energía que el sistema absorbe y que no se ve reflejada en forma de energía cinética.

La constante B tiene unidades de frecuencia entre disipación viscosa y puede ser normalizada con respecto a la disipación viscosa máxima y al tiempo de relajación como sigue.

$$B' = \frac{B \lambda_0}{(\tau:D)_{Max}} \quad \text{IV.5.2}$$

Tanto el tiempo de relajación principal como el correspondiente a una red que se degrada con el flujo permanecen constantes para valores grandes de A. La definición IV.5.2, es necesaria para la aplicación del modelo a resultados experimentales, pues permite comparar variables normalizadas.

IV.6 Tixotropía

La tixotropía es un fenómeno dependiente del tiempo y se pone de manifiesto cuando la escala del tiempo del proceso de reformación de estructuras es diferente al tiempo de relajación del proceso.

En esta sección se considera el efecto de las constantes cinéticas A y B sobre el área de tixotropía que está definida entre las curvas de ascenso y descenso del esfuerzo estacionario; bajo las consideraciones anteriores, el modelo predice curvas de histéresis en el esfuerzo estacionario contra la rapidez de deformación. Las curvas de histéresis muestran que el sistema conserva en su estructura la memoria de los eventos que la modificaron. Así, al regresar de un estado de flujo al estado de reposo, el sistema sigue una trayectoria diferente que manifiesta la influencia de la historia de las deformaciones que le precedieron.

Para llevar a cabo esta simulación se aplicaron dos perfiles para la rapidez de deformación: El primero es un perfil en forma de dos escaleras, una ascendente y otra descendente; la comparación de ambos perfiles permite apreciar que el esfuerzo es función de la trayectoria. En el segundo caso el perfil en la rapidez de deformación es una rampa ascendente y otra descendente. Ambos esquemas muestran áreas de

tixotropía en el esfuerzo contra la rapidez de deformación y se pone en evidencia el papel que juegan las estructuras.

IV.6.1 Perfiles-Escalera para la Rapidez de Deformación

Al hacer una gráfica del esfuerzo estacionario contra la rapidez de deformación se observa que existen dos comportamientos como función de las trayectorias ascendente y descendente en la rapidez de deformación. El área entre las curvas ascendente y descendente es típica de un sistema tixotrópico y se manifiesta en materiales que estructuran.

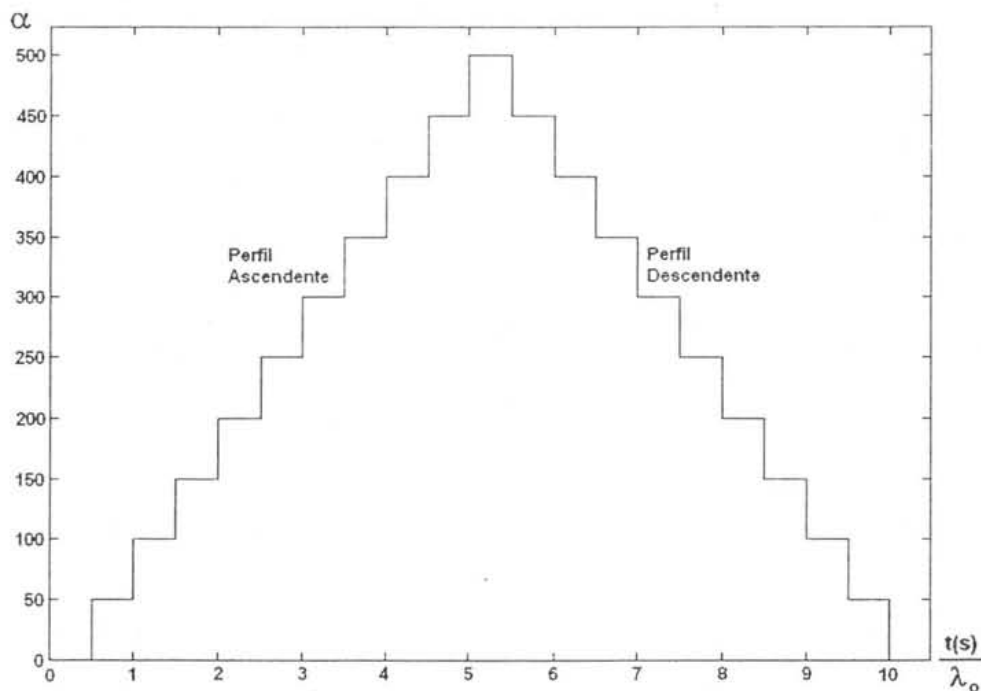


Figura 4.6.1. Perfiles ascendente y descendente para la rapidez de deformación adimensional contra el tiempo referido al tiempo de relajación para ($A=1$, $B=1$).

Para aumentar el área de tixotropía, se disminuye el intervalo de tiempo que precede a cada modificación en la rapidez de deformación, de modo que el tiempo de recuperación de estructuras sea inferior al tiempo de relajación. Este ajuste implica que al sistema no tendrá el tiempo suficiente para recuperar su estructura original, de modo que la trayectoria se verá influenciada por la historia de las deformaciones.

De acuerdo con el papel que juega el parámetro B en la estabilidad de las estructuras en flujo, cuando se modifica la rapidez con la que la red se descompone, es posible poner de manifiesto las etapas que se presentan en el proceso de degradación de la red.

Para esta prueba se mantiene la rapidez de deformación con un valor constante por un tiempo inferior al tiempo de relajación, posteriormente se incrementa la rapidez de deformación trazando una serie de escalones ascendentes como se muestra en la figura 4.6.1. Para la segunda etapa se lleva a cabo el proceso inverso; a partir del punto máximo alcanzado en la primera parte del experimento. Se inicia una serie de escalones descendentes para trazar una escalera descendente simétrica. Ambos perfiles se muestran en la figura 4.6.1.

En la figura 4.6.2 se dibujan las curvas ascendente y descendente para el esfuerzo generadas a partir de los perfiles de la rapidez de deformación de la figura 4.6.1, considerando un valor de 10 para el parámetro de la velocidad de regeneración B, y para la resistencia de la red $A = 0.1$ se tendrá una red poco resistente al flujo.

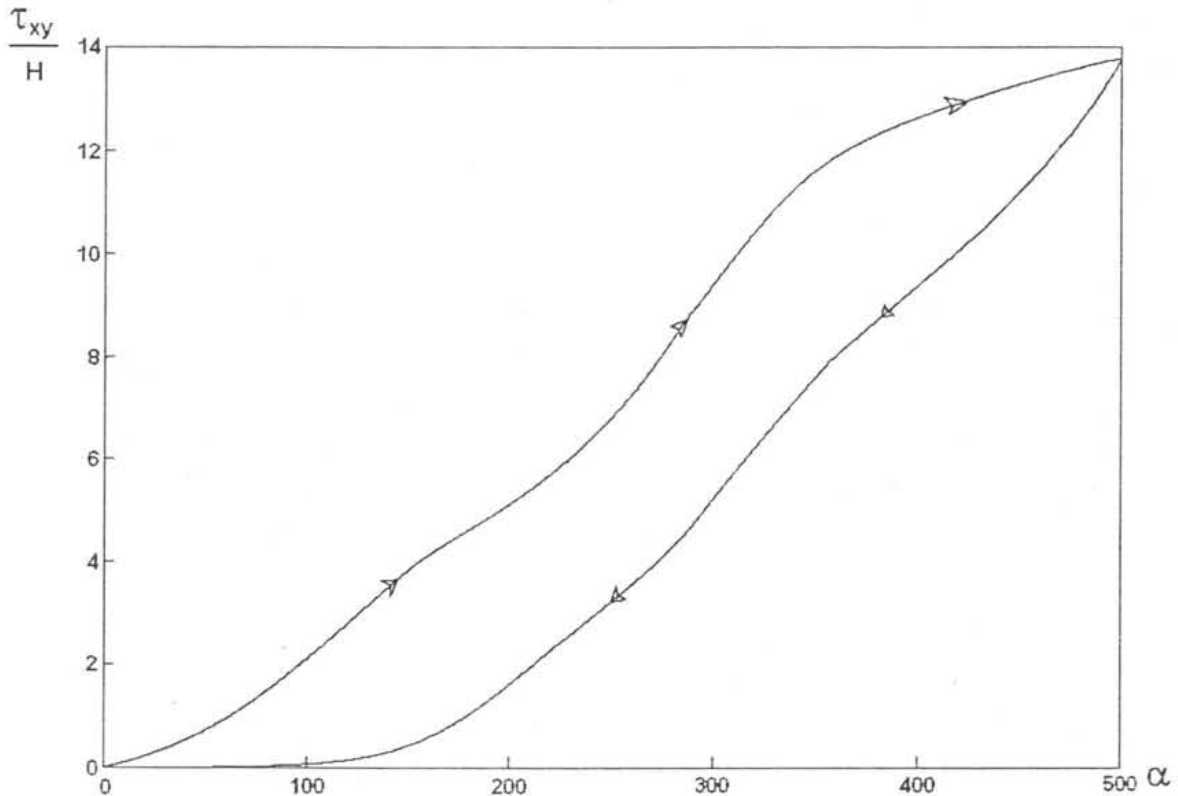


Figura 4.6.2; Curvas de esfuerzo ascendente y descendente contra rapidez de deformación para valores de $A=0.1$ y $B=10$.

El área de tixotropía es resultado de la reducción en el intervalo de tiempo entre cada cambio en la rapidez de deformación, permitiendo que el tiempo de regeneración de la red ($A=0.1$) sea mayor que el tiempo de relajación del esfuerzo para cada intervalo de tiempo. De este modo, en el siguiente incremento para la rapidez de deformación, las estructuras no logran regenerarse completamente y en consecuencia la degradación de las estructuras se incrementa gradualmente. La ruptura sucesiva de la red genera valores cada vez más pequeños para el esfuerzo en la trayectoria descendente. Ésta es una manifestación de la memoria de las deformaciones pasadas y modifica la respuesta del sistema. Las redes altamente disipativas favorecen estados menos estructurados y, en consecuencia, áreas de tixotropía más grandes en las curvas de flujo, como la que se muestra en la figura, donde $A=0.1$ y $B=10$. Un análisis más detallado de las curvas de flujo, tomando diferentes valores para B , revela que esta constante cinética determina el área de histéresis.

El perfil del esfuerzo para la curva ascendente se incrementa rápidamente con la rapidez de deformación, debido a que las estructuras se degradan permitiendo un incremento de los valores para la distancia entre nodos; en una segunda etapa el esfuerzo disminuye bosquejando una concavidad; esto ocurre cuando la red se ha degradado en su totalidad y, como consecuencia, la distancia entre nodos alcanza su valor máximo.

Por otro lado, la trayectoria descendente relaja en una primera etapa con una velocidad considerable debida a la energía potencial que las cadenas poseen en virtud de su elongación. Posteriormente se observa una relajación asintótica al esfuerzo nulo. Este comportamiento se debe a que, a medida que las cadenas se relajan, el gradiente en la elongación es menor y el esfuerzo disminuye más lentamente bosquejando una concavidad positiva.

Este comportamiento es típico de una curva de histéresis⁴². En este trabajo se ofrece una interpretación molecular para este fenómeno, basada en argumentos simples que permiten tener una explicación clara para las trayectorias de las curvas de tixotropía.

Como se mencionó en el planteamiento del modelo, la distancia instantánea máxima entre nodos es una variable promedio que representa en qué medida el sistema está estructurado y la contribución de todas las estructuras en un instante particular.

En la figura 4.6.3 se presentan las curvas ascendente y descendente para la distancia promedio máxima entre nodos contra el cociente del tiempo entre el tiempo de relajación considerando $A=1$ y $B=1$. Cuando el sistema se perturba de acuerdo al perfil mostrado en la figura 4.6.1, se analiza una serie de casos que van desde una red muy resistente ($A=10$, $B=1$), hasta una muy débil ($A=0.1$, $B=10$). Se observa que a medida que la red se hace más fuerte, la recuperación de estructuras se aproxima a la longitud de equilibrio. Por el contrario cuando la red se degrada con facilidad con el flujo y la velocidad de regeneración es lenta, la recuperación se lleva más tiempo; por otro lado en el punto máximo para una red que se degrada con facilidad, la distancia entre nodos alcanza valores de 97% de la longitud máxima de elongación de las cadenas.

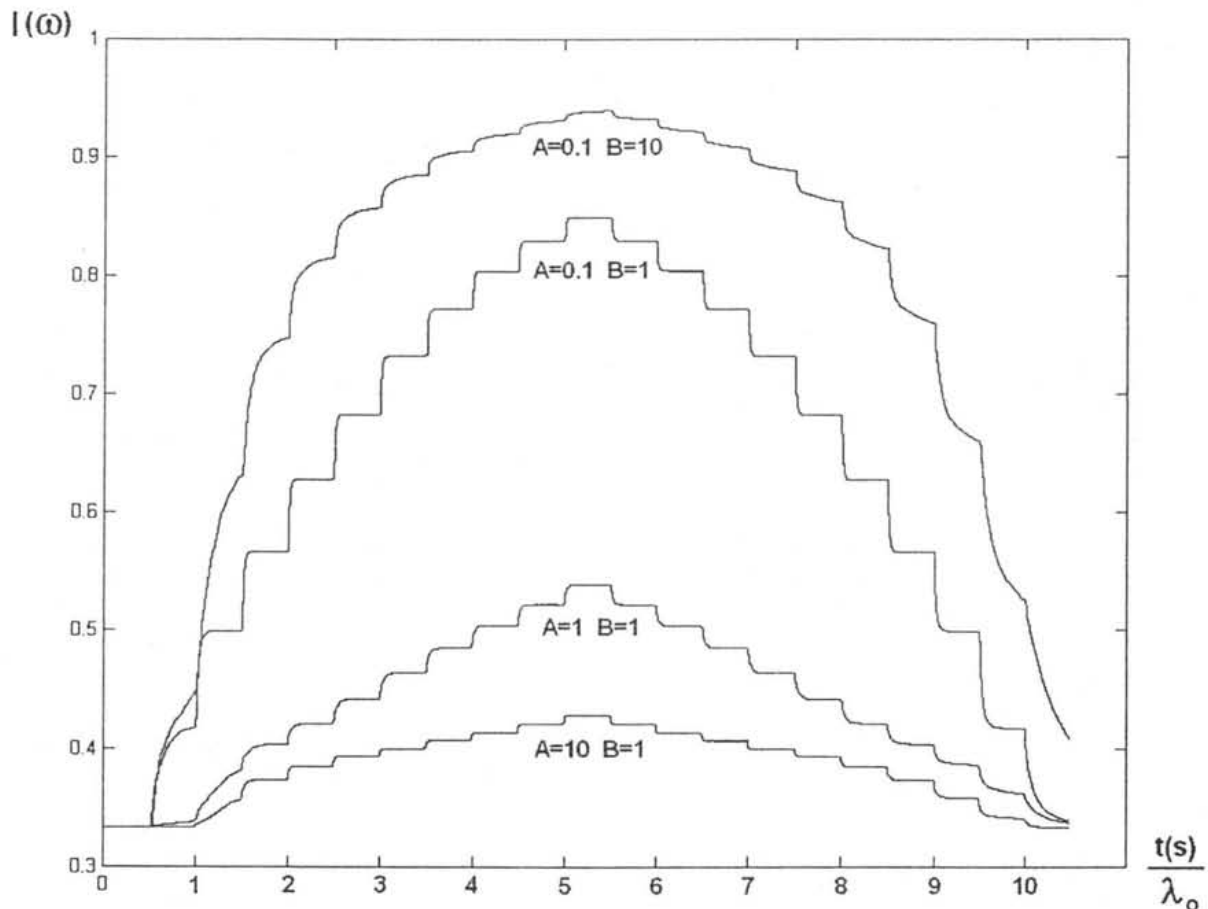


Figura 4.6.3; Distancia entre nodos contra tiempo para diferentes valores de A y B.

Es interesante observar que la diferencia entre crestas en los máximos es muy pequeña, tanto para una red resistente como para una red muy débil. Esto se debe a

que existe un límite variable para la elongación de las cadenas. El primer límite está definido de acuerdo el esquema cinético con una red completamente estructurada ω_4 y ω_3 ; el segundo está relacionado con la elongación máxima de una cadena aislada ω_0 , de esta manera los perfiles muestran un primera zona plana relacionada con la red continua, y un segunda zona relacionada con el límite de elongación de una cadena aislada.

El análisis del efecto de los parámetros cinéticos, pone de manifiesto que el parámetro B determina la diferencia en las curvas de ascenso y descenso en el esfuerzo; esto se debe a que la tixotropía se pone de manifiesto cuando las estructuras del sistema se ven degradadas de forma apreciable. La diferencia en energía de acuerdo a la tabla 2.2 es mayor en la transición de una malla continua a estados dispersos.

IV.6.2 Perfiles-Rampa para la Rapidez de Deformación

En el segundo caso a analizar, se somete al sistema a un perfil de la rapidez de deformación en forma de dos rampas una ascendente que parte de cero y otra descendente que inicia en el máximo y termina en cero. Ambos perfiles se trazan en la figura 4.6.4.

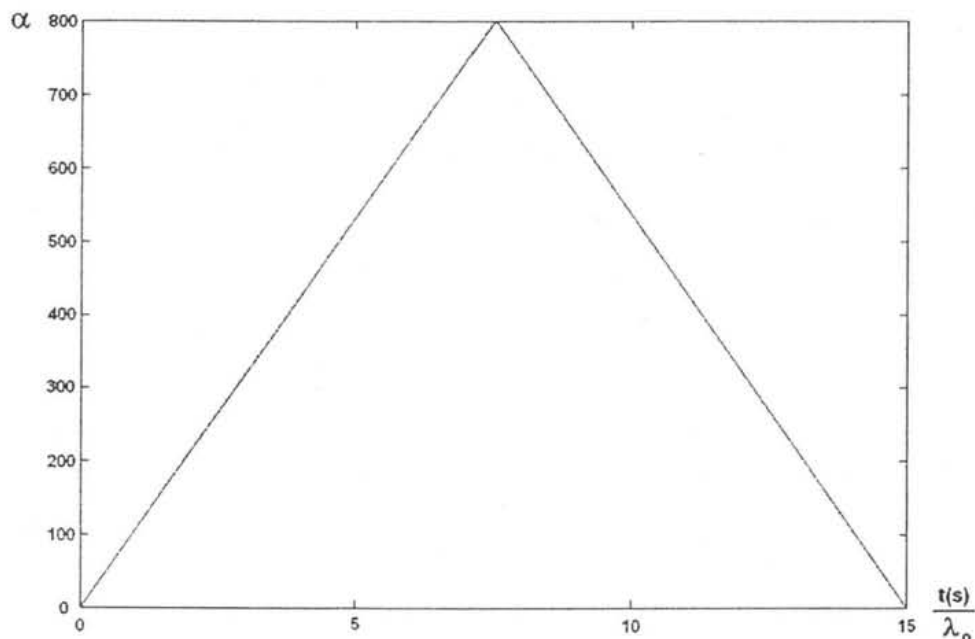


Figura 4.6.4; Perfiles en forma de rampa ascendente y descendente en la rapidez de deformación contra tiempo.

En la figura 4.6.5, se presenta el comportamiento de los esfuerzos contra la rapidez de deformación para una red relativamente resistente al flujo ($A=1, B=1$), así mismo para una red menos resistente al flujo ($A=1, B=10$) y finalmente, para una red débil ($A=0.1, B=1$).

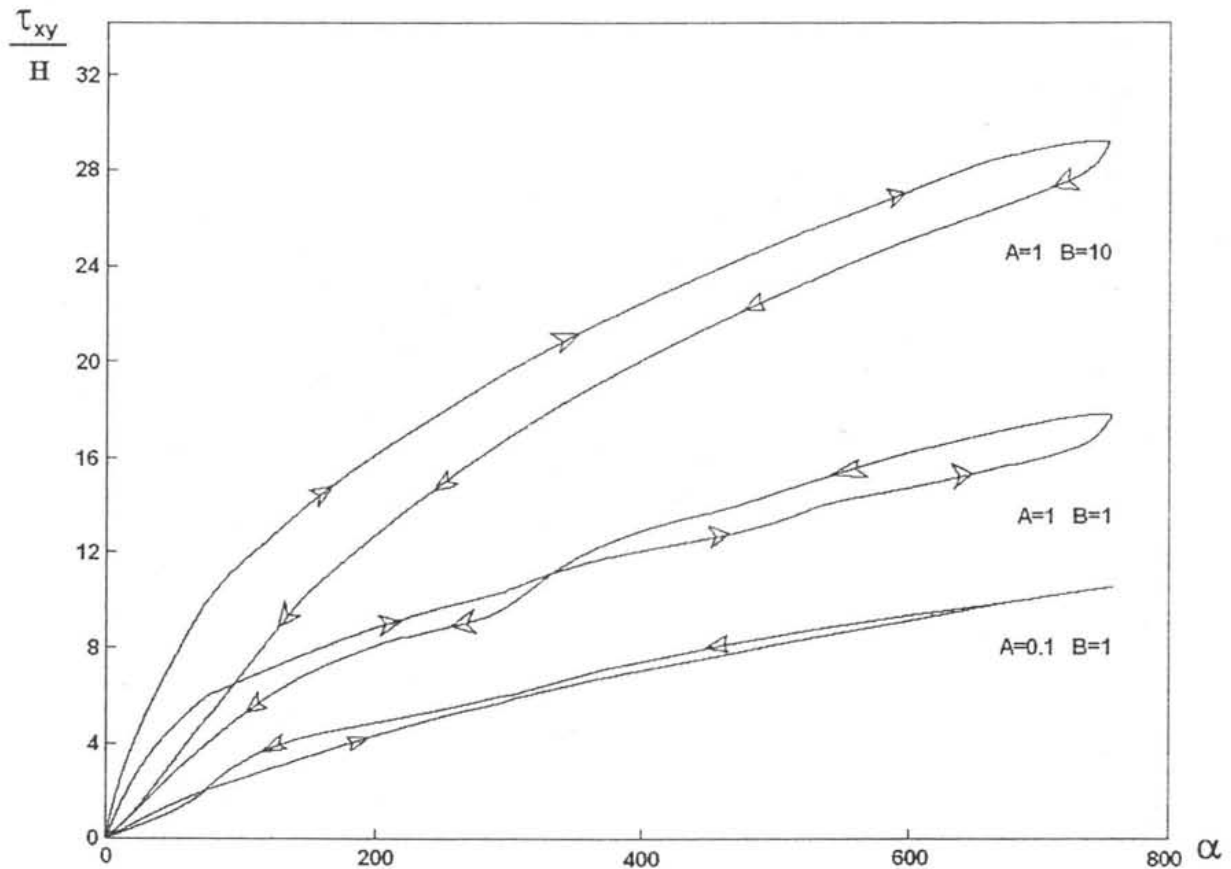


Figura 4.6.5.; Gráfica adimensional del Esfuerzo estacionario ascendente y descendente contra la rapidez de deformación para diferentes combinaciones de A y B.

Se observa que a medida que la red se hace menos resistente al flujo, la predicción del modelo para los esfuerzos es mayor, y la diferencia entre las curvas es más pronunciada. Para una red más resistente ($A=1, B=1$), las curvas del esfuerzo ascendente y descendente se cruzan; este comportamiento se ha observado en una gran variedad de sistemas³⁵.

En la primera parte de la gráfica, la curva ascendente se encuentra por arriba de la curva descendente, y este perfil se invierte en la segunda parte.

Una predicción interesante, es el cruce en las curvas de flujo; en el primer caso la trayectoria ascendente en la rapidez de deformación, está por encima de la curva

descendente. Esta situación se invierte cuando domina el efecto antitixotrópico ($A=0.1$, $B=1$), comparado con un sistema tixotrópico ($A=1$, $B=10$). Un comportamiento mixto se presenta cuando $A=B=1$. Este comportamiento se observa en muchos sistemas, por ejemplo en soluciones con almidón³⁸, cristales lamelares líquidos³⁹ y en otros fluidos complejos.

Para ilustrar la validez de los resultados, en la figura 4.6.7 se presentan resultados experimentales³⁸, donde se observan dos ciclos de ascenso-descenso para tres muestras: almidón-gelana, almidón-gelana-iones y almidón solo, para concentraciones de almidón de 2%, 3% y 4 % respectivamente.

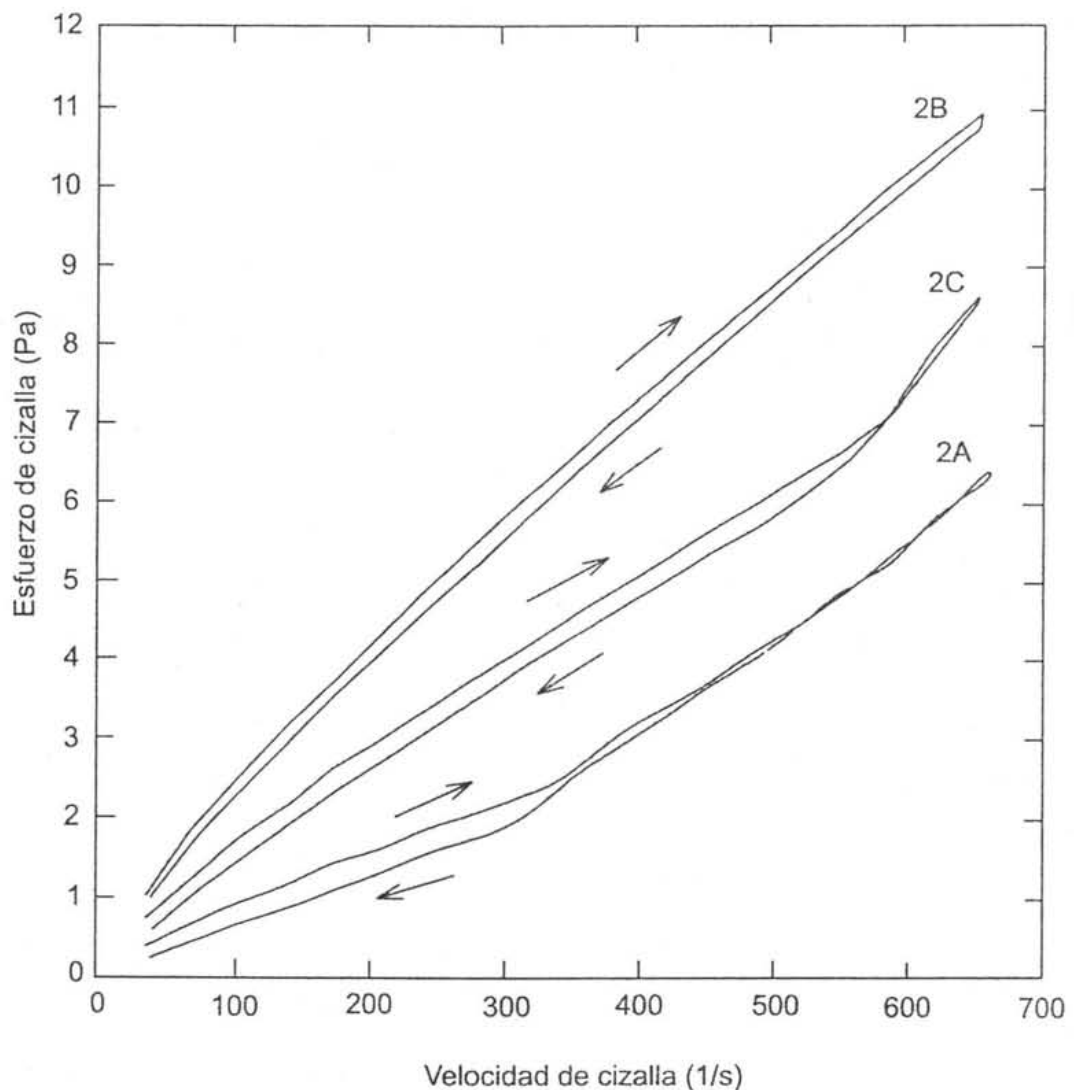


Figura 4.6.6; Pastas de almidón 2% a 60 °C. Solo almidon (2A), Almidon+gelana (2B), Almidon+gelana+iones (2C).

De acuerdo a estos resultados, las pastas con 2 % de algodón-gelana (2B) y con gelana y iones (2C), presentan disminución en la viscosidad con respecto al tiempo de cizalla, por lo que la curva de descenso queda por debajo de la curva de ascenso. Este fenómeno se conoce como tixotropía.

La similitud entre estos experimentos, y las curvas teóricas obtenidas en este trabajo ponen de manifiesto que los mecanismos moleculares que se supusieron en el planteamiento del modelo son correctos, y se verifican por un sistema como el de tres componentes que se presenta en la figura 4.6.6.

Por otro lado la influencia de las estructuras sobre el esfuerzo se puede apreciar al analizar el comportamiento de la distancia entre nodos. En la figura 4.6.7, se muestran los perfiles de la distancia entre nodos para varias combinaciones de A y B.

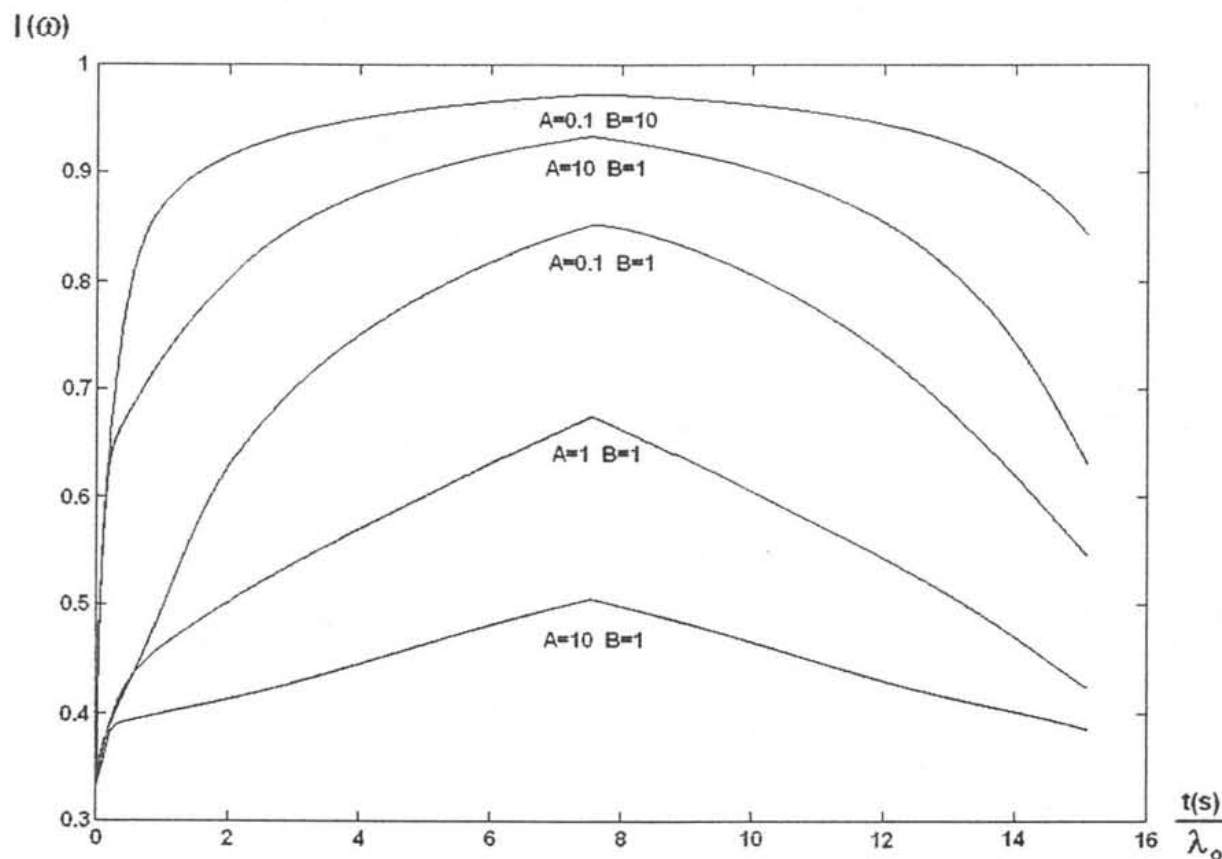


Figura 4.6.7; Distancia entre nodos para la trayectoria ascendente y descendente en la rapidez de deformación contra tiempo adimensional para diferentes combinaciones de A y B.

Cuando el sistema es perturbado de acuerdo al perfil para la rapidez de deformación que se muestra en la figura 4.6.4, a medida que la rapidez de deformación aumenta, se incrementa la distancia entre nodos, figura 4.6.7. En una primera etapa, la distancia entre nodos aumenta rápidamente para todos los casos. Esta velocidad de degradación disminuye con la resistencia de la red.

La distancia entre nodos aumenta lentamente a medida que se aproxima a su valor máximo, esta situación se presenta cuando la red se ha degradado en su totalidad, y solo se tienen cadenas aisladas alineadas con el flujo.

A pesar de que el perfil ascendente y descendente en la rapidez de deformación es simétrico, se observa que los perfiles para la distancia entre nodos se vuelven más asimétricos a medida que la red se hace menos resistente al flujo. Esto se debe a que las estructuras no se regeneran de manera instantánea y en consecuencia, a pesar de que la fuerza externa suspenda su acción, la red se mantiene parcialmente degradada, al menos durante el tiempo característico del sistema (tiempo de relajación).

V GENERALIZACIÓN

Para concluir el presente trabajo, se plantean las bases que permitirán llevar a cabo una generalización del modelo. Para ello se presentan dos análisis que buscan ampliar el esquema en que la red puede estructurarse: el primero está relacionado con los huecos que se forman en la red, y que de acuerdo con este criterio, dada una densidad de nodos muy grande, los huecos se aproximan a una esfera, donde el radio tiende a cero a medida que los nodos aumentan. Para ello se buscaron esquemas sobre la manera en que crecen los nodos en una red espacial al aumentar el número de capas.

La segunda línea de investigación esta basada en la coincidencia del modelo general de Bethe^{2,46} para una malla regular, y esta dirigida al uso de resultados previamente obtenidos en mallas de Bethe, con el fin de aplicarlos a problemas de flujo con los mismos criterios utilizados en este trabajo.

V.1 Huecos en una malla transitoria

En las etapas iniciales de este trabajo, se planteó que las cadenas de polímero forman una madeja y que la observación de zonas pequeñas hace pensar que existen zonas (huecos), delimitadas por las cadenas y sus puntos de contacto. En dos dimensiones estas cadenas definen polígonos; un paso natural en la generalización del modelo, consiste en extender el análisis a un sistema en tres dimensiones; para ello estos polígonos se deben transforman a figuras tridimensionales, como cubos y pirámides.

Cuando la densidad de las cadenas en un volumen definido es suficientemente grande, los huecos que se forman están delimitados por las cadenas y los nodos. A partir de las geometrías que poseen los huecos se calcula la distancia promedio entre nodos, para ello se utiliza la definición general descrita en II.4.1.

En la figura 5.1 se muestra una propuesta de degradación de estructuras de tres a dos dimensiones, y a una dimensión; en el inciso (C) las cadenas de polímero se encuentran alineadas con el flujo. En este proceso el número total de cadenas individuales permanece constante.

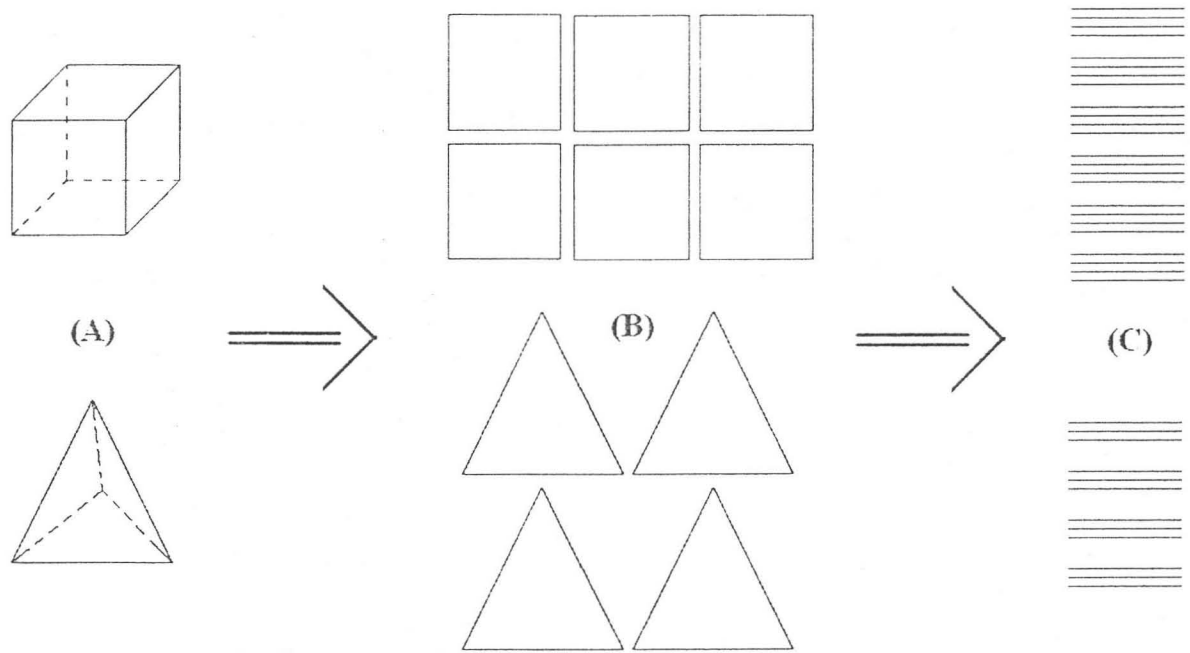


Figura 5.1.1; Mecanismos de degradación de estructuras en flujo.

En la figura 5.1.1, se muestra un esquema para las transformaciones que sufren las estructuras tridimensionales (A), cuando son degradadas por la acción del flujo hasta microestados bidimensionales (B) como los que se utilizaron en este modelo, y finalmente a cadenas aisladas que corresponden a la configuración ω_0 , del modelo presentado en una sola dimensión (C).

En este ejemplo los triángulos y cuadrados que forman el cubo y la pirámide respectivamente, se conservan al pasar a dos dimensiones; pero en un modelo general adquirirán todas las configuraciones posibles en un espacio plano o tridimensional.

Finalmente cuando el ordenamiento inducido por el flujo es total, como el que representan las cadenas paralelas de la figura, se presenta en el flujo elongacional uniaxial, donde un hilo de material se alarga obligando a todas las cadenas a alinearse en una sola dirección. Sin embargo es importante mencionar que estas la transiciones pueden ocurrir de manera súbita. Cuando la energía que se aplica al sistema es suficientemente grande para promover una transición de fase, las configuraciones cambiarán de manera concertada.

Por otro lado, cuando la transición es suave, las estructuras cambiarán de manera gradual, observándose una mezcla de microestados a medida que la velocidad con la que fluye el sistema se incrementa.

V.2 Malla de Bethe

Muchos modelos de malla pueden considerarse como casos particulares de un modelo general de Ising². El modelo de Ising es el modelo de un imán que se encuentra localizado en los vértices de una malla regular. Ahora se propone que cada vértice posea un imán que pueda apuntar en dos direcciones posibles, de modo que cada vértice posea dos posibles configuraciones.

Cuando el espacio se entiende como un arreglo de puntos susceptibles de ser ocupados, como en el caso de una malla transitoria, es posible recurrir a un modelo como el de Ising para definir la existencia de una colisión o de un estado vacío.

Un modelo simple cuya solución se puede encontrar con relativa facilidad es el modelo de Ising en una malla de Bethe². La malla de Bethe se construye como se muestra en figura 5.2.1.

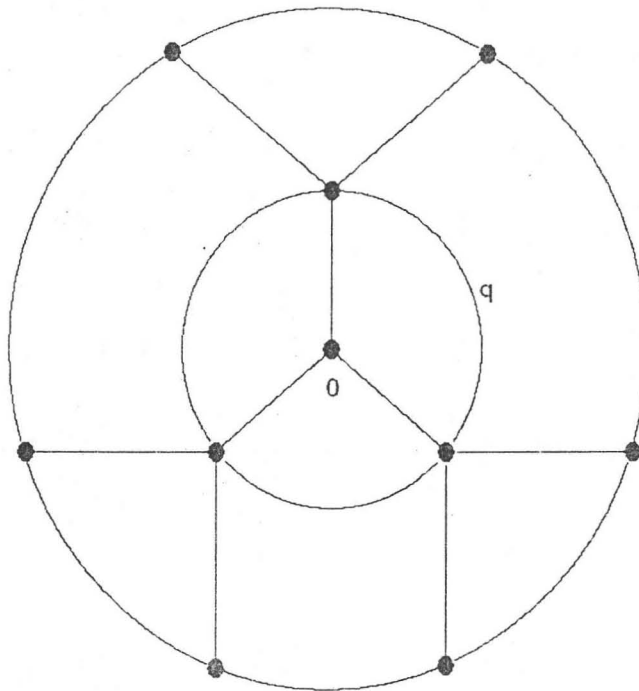


Figura 5.2.1. Malla de Bethe de coordinación tres con origen en cero.

En este tipo de malla, la coordinación es el número de vecinos con el que es posible interactuar de manera directa (primeros vecinos); en este caso la malla que se muestra es de coordinación tres y posee un origen marcado con un cero y una primera capa q con tres nodos; cada capa se ilustra como una circunferencia. A continuación se define una nueva capa con nuevos puntos, que se llamará capa $g+1$. Es posible, siguiendo esta misma mecánica, construir una tercera y cuarta capas hasta llegar a la capa superficial n ; para las diferentes capas se tendrán $q(q+1)^{g-1}$ puntos en la capa g y el número de puntos totales en la malla será N .

$$N = \frac{q[(q-1)^n - 1]}{(q-2)} \quad \text{V.2.1}$$

Los puntos de la capa n serán limítrofes; así, si no se tiene una retícula espacial homogénea, cada punto limítrofe tendrá sólo un vecino. Por otro lado los puntos interiores tienen q vecinos y si no existen circuitos esta malla se conoce como Árbol de Cayley. Desde esta perspectiva se puede considerar que el interior de una malla muy grande es una malla regular con una coordinación q .

Debido a que el crecimiento de los puntos limítrofes no es despreciable, debido a que tanto en el interior de la maya, como en la frontera, los puntos crecen con un régimen $(q-1)^n$; entonces sólo será posible suponer que los puntos limítrofes tienen un efecto despreciable en el centro de la malla, cuando ésta es muy grande o cuando se tienen circuitos como en una retícula de cuadrados, pirámides o tetraedros, donde los puntos limítrofes poseen la misma coordinación, en este caso, las predicciones para una malla regular serán acertadas.

Tanto la formación de huecos por la interacción entre moléculas, como la estructura de una malla regular como la de Bethe, poseen puntos de comparación y es posible utilizar resultados en equilibrio obtenidos para la malla de Bethe, para calcular las propiedades de los huecos en una malla transitoria, es posible basarse en estas similitudes.

En este trabajo se propone que la malla de Bethe representa a una malla transitoria sin perturbar. Existen por otro lado trabajos como el de Evans⁴⁷, que considera procesos cinéticos donde los sitios de una malla de Bethe se llenan de forma irreversible y en general cooperativamente por monómeros o dímeros, esto considerando el caso de vecinos cercanos (incluyendo un patrón de ocupación

aleatoria). Por otro lado Evans muestra que la jerarquía en las ecuaciones de probabilidad para subconfiguraciones vacías puede ser truncada y resuelta de forma exacta utilizando la propiedad de barrera de los sitios vacíos, y demuestra que existe una conexión entre la malla de Bethe y las soluciones aproximadas para mallas en dos y tres dimensiones con el mismo número de coordinación.

Actualmente existen trabajos⁴⁸ donde se analiza el modelo general de mallas de Bethe, en particular el caso de un sistema de gas de malla, con interacciones tipo coraza rígida, para este sistema se utilizaron técnicas de Monte Carlo y se encontró que el sistema así planteado presenta transiciones de fase cristalinas de primer orden y estados metaestables en fase líquida. Lo anterior significa que en el futuro podría ser posible aplicar el modelo presentado en este trabajo a sistemas como los que se analizan en esta sección. Para ello será necesario obtener una equivalencia entre una malla transitoria y una malla de Bethe.

VI CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un modelo basado en el concepto de malla transitoria. La cantidad que caracteriza las propiedades mecánicas de la malla transitoria es la distancia promedio entre nodos. En este modelo se considera que la distancia entre nodos es variable, a diferencia de los modelos basados en las ideas de la malla transitoria clásica, donde hasta en los más recientes artículos se considera que esta cantidad es constante.

Para calcular la distancia entre nodos, se promedia la distancia entre nodos de cada una de las estructuras que componen el sistema en un instante dado; para ello se propone que todas las posibles configuraciones que el sistema puede adquirir se pueden representar a través de cinco microestados básicos. La concentración de cada microestado está descrita por un sistema de ecuaciones cinéticas donde el parámetro cinético que regresa al sistema a un estado más estructurado está asociado con la temperatura a través de una expresión tipo Arrhenius y la degradación de las estructuras debido al flujo depende de la disipación viscosa.

Para incorporar la idea de una distancia variable entre nodos se modifica la ecuación de Warner introduciendo una distancia máxima instantánea variable en función de los cinco microestados y se resuelven las ecuaciones de los esfuerzos en las diferentes direcciones, acopladas a las respectivas ecuaciones de los segundos momentos.

Se analizaron diferentes casos, donde se corroboran las predicciones del modelo de redes transitorias clásico de Green y Tobolsky. Como la relación entre esfuerzos normales, la predicción de un tiempo de relajación único de naturaleza monoexponencial y una primera zona de viscosidad newtoniana, así como una zona lineal en el esfuerzo contra la rapidez de deformación en régimen estacionario. Todas estas propiedades se observan cuando la rapidez de deformación es baja y la red es resistente al flujo. De modo que es posible reducir el presente modelo al modelo clásico de redes transitorias a través de los parámetros cinéticos.

Respecto a las propiedades que el modelo es capaz de predecir, este predice tiempos de relajación mayores a la relajación monoexponencial para tiempos relativamente reducidos; para tiempos mayores, esta situación se invierte. Finalmente cuando la velocidad de deformación es suficientemente grande como para degradar

completamente la red transitoria, el modelo predice el comportamiento conocido como, alargamiento exponencial (stretch exponential); este comportamiento se presenta en una gran cantidad de sistemas y hasta el momento no existe otro modelo que prediga y explique estos resultados. La explicación que se presenta en este trabajo esta basada en el esquema cinético que considera tiempos diferentes para cada una de las cinco estructuras que componen el sistema.

Algunas de las predicciones más importantes que se obtuvieron con este modelo son el flujo bandedo en estado estacionario, el espesante al corte (shear-thickening) para la viscosidad seguido por adelgazante al corte (shear-thinning).

Por otro lado, es importante destacar la capacidad del modelo de describir la respuesta de las concentraciones de los microestados, así como la distancia máxima instantánea entre nodos, ambas en régimen transitorio. Esta información permite tener una interpretación molecular precisa, sobre el comportamiento de propiedades macroscópicas de la solución, como la viscosidad y el esfuerzo tanto en régimen transitorio como estacionario. Otra aportación del modelo, es la propuesta de un mecanismo viscoso adicional a la viscosidad del solvente, que se debe a la energía que las estructuras absorben al degradarse.

En la parte final del trabajo, se llevaron a cabo dos simulaciones para poner de manifiesto el fenómeno conocido como tixotropía. Al aplicar dos tipos de perfil en la rapidez de deformación, se obtuvieron curvas de histéresis. En el experimento con rampas para la rapidez de deformación y para varias combinaciones de los parámetros cinéticos, se obtienen curvas que se cruzan. Este comportamiento se verifica con información experimental y no existe un modelo simple que prediga estos cruces.

De acuerdo a los resultados mostrados en el presente trabajo, se puede concluir que el uso de un modelo con microestados permite predecir una amplia variedad de propiedades observadas en fluidos complejos, que no son predichas o interpretadas por otros modelos, estos aspectos representan un avance en cuando a la comprensión de los mecanismos moleculares que ocurren en un sistema real.

Para concluir, en la parte final se proponen dos líneas de investigación, encaminadas a la generalización del modelo. Respecto al modelo de Bethe, éste ha sido desarrollado para un sistema en equilibrio; sin embargo, siguiendo los criterios presentados en este trabajo, se considera que es posible obtener resultados fuera del equilibrio a través de un esquema de microestados.

Debido a que se debe tomar en cuenta, configuraciones más realistas para la formación y destrucción de estructuras, el modelo puede mejorarse con la inclusión de microestados definidos en tres dimensiones, esta es una alternativa que seguramente permitirá avances en la correcta descripción de las propiedades de sistemas reales. Ambas líneas de investigación están encaminadas a la búsqueda de una generalización para el modelo que se desarrollo en el presente trabajo de tesis.

Apéndice A

Ecuación de Movimiento para los Segmentos de la Red

Si el movimiento de los segmentos de la red es igual al del fluido que los rodea, el vector que une a los dos puntos de la red transitoria se mueve de forma afin. Así, la ecuación de movimiento para los segmentos es.

$$\dot{\underline{r}} = \underline{r} \cdot \nabla \underline{v} \quad \text{A.1}$$

La derivada $\dot{\underline{r}}$ del vector que define al segmento puede ser integrada para tomar la forma.

$$\underline{r} = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{r}' \quad \text{A.2}$$

Donde $t = t'$, $\underline{r}(t') = \underline{r}'$ y $\underline{\underline{E}}$ es el tensor gradiente de deformaciones en el intervalo de tiempo entre t y el tiempo posterior a la deformación t' .

Apéndice B

Ecuación de Continuidad

Al considerar las configuraciones que presenta un segmento de cadena (molécula lineal de polímero monodisperso), en un sistema de coordenadas cartesianas y considerando que \underline{r} representa el vector entre los extremos de la cadena, entonces la rapidez de cambio para el número de segmentos N que se encuentran en un elemento de volumen $\Delta R_1 \Delta R_2 \Delta R_3$ y considerando que \underline{A} es el tensor de configuraciones.

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{A} \Delta R_1 \Delta R_2 \Delta R_3 \quad \text{B.1}$$

El flujo neto de segmentos que entran al elemento de volumen es.

$$\left(\dot{\underline{A}} \right)_{R_1} \Delta R_2 \Delta R_3 - \left(\dot{\underline{A}} \right)_{R_1 + \Delta R_1} \Delta R_2 \Delta R_3 \quad \text{B.2}$$

La expresión III.2.2 debe incluir dos pares de términos más que corresponden a las direcciones R_2 y R_3 . Los segmentos, así considerados, pueden ser destruidos o creados por el flujo. $\underline{A} dr$ es el número de segmentos por unidad de volumen al tiempo t , que tienen una complejidad i , y $N-1$ uniones aleatorias; N es el número total de cadenas presentes cuyos vectores extremo-extremo están en el intervalo dr . Se define el régimen de creación de estructuras como $\beta_0 \varphi \underline{I}$ y el régimen de destrucción será $\beta \underline{A}$; de este modo, para el volumen $\Delta R_1 \Delta R_2 \Delta R_3$, el régimen de creación menos el de destrucción para la función de distribución de configuraciones \underline{A} es:

$$(\beta_0 \varphi \underline{I} - \beta \underline{A}) \Delta R_1 \Delta R_2 \Delta R_3 \quad \text{B.3}$$

donde β_0 es una constante; a partir de B.1, B.2 y B.3, y considerando el límite cuando el elemento de volumen tiende a cero, se escribe la ecuación de continuidad para \underline{A} como sigue.

$$\frac{\partial \underline{A}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial R} \cdot \left[\dot{\underline{A}} \right] + \beta_0 \varphi \underline{I} - \beta \underline{A} \quad \text{B.4}$$

Donde \underline{R} (R_i) se refiere a la coordenada espacial.

Apéndice C

El modelo de Vaccaro y Marucci

El modelo de Vaccaro y Marucci puede ser obtenido a partir del modelo de Rincón, luego de hacer las siguientes suposiciones.

- A) El modelo de Vaccaro y Marucci considera la existencia de dos tipos de especies en la solución, los segmentos dentro de la malla y las puntas sueltas (dangling end's); de acuerdo a nuestra notación esto corresponde con las configuraciones ω_1 , para las puntas sueltas y ω_3 , para los segmentos dentro de la red.
- B) Ellos consideran además que las concentraciones de las dos configuraciones existentes tiene una dependencia con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius y con el flujo, esta condición es descrita en nuestro modelo de acuerdo con las ecuaciones cinéticas III.5.17 y II.5.

$$\frac{d C_{\omega 1}}{d t} = B \tau: D \left[-C_{\omega 1} + C_{\omega 2}^2 + \frac{1}{4} C_{\omega 3}^3 \right] + A \left[C_{\omega 0}^2 - C_{\omega 1}^3 - \frac{1}{4} C_{\omega 2} C_{\omega 1}^3 \right] \quad \text{C.1}$$

$$\frac{d C_{\omega 3}}{d t} = B \tau: D \left[\frac{1}{2} C_{\omega 4}^3 - \frac{1}{4} C_{\omega 3}^3 \right] + A \left[\frac{1}{4} C_{\omega 2} C_{\omega 1}^3 - \frac{1}{2} C_{\omega 2}^2 C_{\omega 3}^2 \right] \quad \text{C.2}$$

Si se consideran únicamente dos especies, se puede definir la concentración de los segmentos en la solución como sigue:

$$C_{\omega 1} + C_{\omega 3} = C_T \quad \text{C.3}$$

Donde C_T , es la concentración total de los segmentos en la solución (incluyendo las puntas sueltas y los segmentos dentro de la red transitoria), de modo que se pueden definir las fracciones para ambas especies, dividiendo C.3 entre la concentración total.

$$y_A + y_e = 1 \quad \text{C.4}$$

Así, un solo parámetro representa la concentración de las especies en la solución.

De acuerdo con nuestro modelo, la distancia máxima de elongación de un segmento cambia para cada configuración, de modo que para ω_1 vale $\frac{1}{2}$ y para ω_3 la distancia entre nodos vale $\frac{1}{3}$. Para el modelo de Vaccaro y Marucci, se considera que la distancia máxima de elongación sea constante. de modo que una suposición adecuada sería considerar la longitud de los segmentos dentro de la red para ambas configuraciones, Así que de acuerdo con II.4.3, la distancia máxima de estiramiento será de $\frac{1}{3}$ de L_p para ambas configuraciones.

- C) Una vez establecidos las condiciones anteriores es lógico suponer que debemos escribir las contribuciones de ambas configuraciones para el esfuerzo por separado, de modo que tendremos que el esfuerzo total es la suma de las contribuciones de cada especie presente.

$$\underline{\tau} = \underline{\tau}_{\omega_1} + \underline{\tau}_{\omega_3} \quad \text{C.5}$$

En este punto es conveniente aclarar que el modelo presentado en esta tesis, está resuelto en detalle para el caso de una solución concentrada, y las ecuaciones para la distribuciones de segmentos corresponden exclusivamente al modelo clásico de redes transitorias. Sin embargo es posible abordar el caso de soluciones semidiluidas y diluidas, redefiniendo los valores y signos en las constantes cinéticas. Sin embargo es importante hacer hincapié en que en el caso de dos o más especies presentes en el equilibrio, se debe considerar el efecto sobre el esfuerzo de cada especie de forma separada.

Para el caso particular del modelo de Vaccaro y Marucci, la función de distribución para los segmentos dentro de la red es ψ , y φ para las puntas sueltas. Sus ecuaciones de variación se presentan a continuación.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot [\psi \underline{\nabla}_v \cdot \underline{R}] + \beta_0 \psi \underline{I} - \beta \varphi \quad \text{C.6}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot \left[-D \frac{\partial \varphi}{\partial \underline{R}} + \varphi \frac{D}{KT} F(\underline{R}) + \varphi \underline{\nabla}_v \cdot \underline{R} \right] - \beta_0 \varphi \underline{I} + \beta \psi \quad \text{C.7}$$

Los términos de la derecha representan la deformación de los segmentos, β_0 y β son las constantes cinéticas de unión y desunión de la red transitoria. De acuerdo con Vaccaro y Marucci, las puntas sueltas no se deforman de manera

afin, por lo que este echo ocurre de la misma manera que en el modelo de esferas unidas, donde el efecto de la agitación térmica repercute a través de un par de términos: el de difusión, donde D como el coeficiente de difusión y el de elasticidad que está representado con los segmentos elásticos; (KT/D) es el coeficiente de fricción de los nodos). \underline{F} la fuerza en el resorte y está descrita en ambos modelos a través de la expresión de Warner.

$$\underline{F}(r) = -H \frac{r}{1-r^2/(Nb)^2} \quad \text{C.8}$$

Los parámetros cinéticos, están dados como sigue.

$$\lambda(r) = \lambda_0 + \lambda_1 \frac{r}{r_0} \quad \text{C.9}$$

$$\beta = \frac{\beta_0}{1 - \left(\frac{r^2}{(Nb)^2} \right)} \quad \text{C.10}$$

Para un gradiente de velocidad particular, las soluciones para C.6 y C.7, permiten calcular las contribuciones de ambas configuraciones al esfuerzo, a través de la expresión.

$$\underline{\tau} = \underline{\tau}_{\omega 1} + \underline{\tau}_{\omega 3} \quad \text{C.11}$$

Para transformar las ecuaciones diferenciales parciales C.6 y C.7 en sus correspondientes ecuaciones diferenciales ordinarias, se multiplica por el producto diádico rr y se integra sobre todo el espacio. De este modo se obtienen los promedios de las configuraciones para los segmentos en la red a y para las puntas sueltas e .

$$\frac{d\underline{a}}{dt} = \underline{\nabla v} \cdot \underline{a} + \underline{a} \cdot \underline{\nabla v}^T - \beta_0 \underline{a} \frac{1}{1 - (\text{Tr}(\underline{a})/y_A)/(Nb)^2} + \underline{e} \left(\lambda_0 + \frac{\lambda_1}{r_0} \sqrt{\frac{\text{Tr}(\underline{e})}{y_e}} \right) \quad \text{C.12}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{e}}{dt} = & 2D y_e \underline{I} - \frac{6D}{Nb^2} \underline{e} \frac{1}{1 - (\text{Tr}(\underline{e})/y_e)/(Nb)^2} + \underline{\nabla v} \cdot \underline{e} + \underline{e} \cdot \underline{\nabla v}^T \\ & - \underline{e} \left(\lambda_0 + \frac{\lambda_1}{r_0} \sqrt{\frac{\text{Tr}(\underline{e})}{y_e}} \right) + \beta_0 \underline{a} \frac{1}{1 - (\text{Tr}(\underline{a})/y_A)/(Nb)^2} \end{aligned} \quad \text{C.13}$$

Tanto los tensores \underline{a} y \underline{e} , como las fracciones y_A y y_e son desconocidos, para determinar los valores de las fracciones presentes se requiere de una ecuación escalar adicional, esta se puede obtener al integrar sobre todo el espacio la ecuación C.12, el resultado es.

$$\frac{d y_A}{dt} = -\beta_0 \frac{y_A}{1 - (\text{Tr}(\underline{a}) / y_A) / (Nb)^2} + y_e \left(\lambda_0 + \frac{\lambda_1}{r_0} \sqrt{\frac{\text{Tr}(\underline{e})}{y_e}} \right) \quad \text{C.14}$$

Para concluir, se presenta una grafica de las predicciones para la viscosidad cortante.

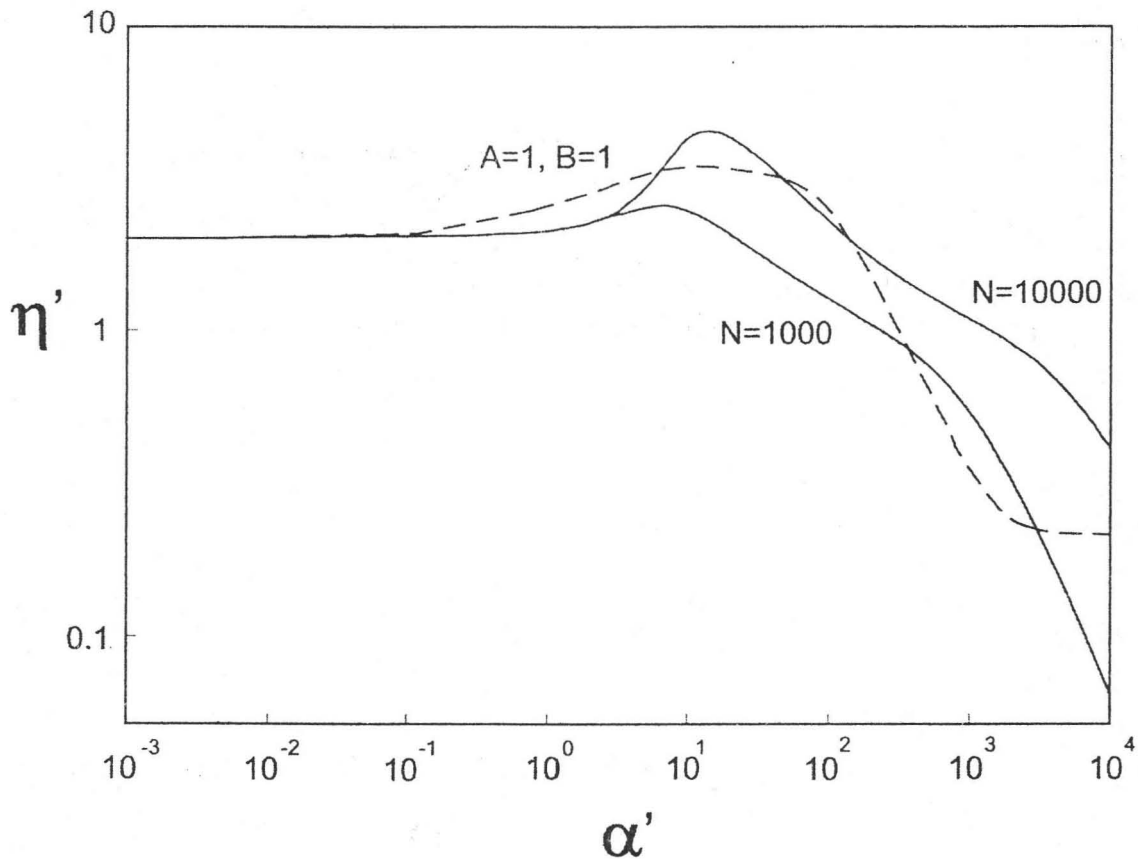


Figura C1. Viscosidad contra rapidez de deformación adimensionales para dos números N de moléculas.

En la figura C1, se muestran resultados para la viscosidad cortante con el modelo de Vaccaro y Marrucci (línea continua) comparados con el modelo propuesto en esta tesis (línea punteada). Como se observa de la grafica el comportamiento cualitativo es muy similar y es posible que manipulando los parámetros cinéticos sea posible ajustar las curvas.

Alla fine di questo lavoro voglio scrivere un po sul mio nonno. Lui era la persona la più importante nella mia vita: ho nella testa tanti e tanti ricordi da lui, pero magari, so que questo lavoro e tropo piccolo per parlare de la sua vita. Voglio dire soltanto que lui era un astronomo che ha studiato mai l'astronomia, un meteorologo que mai ha conosciuto di libri di meteorologia, e perciò, come lui non ha avuto un'instruzione formale, lui non è stato coroto da l'idee d'altri su quello que sponiamo deve essere l'astronomia o la meteorologia.

Ed io, ho stato anni ed anni a l'universita, ed ho preso assinature con budelli, ed anche con cattivi insegnanti, inoltre qualche linque, con tuttó, spero d'essere piutosto come il mio nonno, sebbene un po, un uomo onorevole, autentico ed un bravo astronomo.

וַיֹּאמֶר אֱלֹהִים אֶל-מֹשֶׁה אֱהִי אֲשֶׁר אֱהִיהּ וַיֹּאמֶר כֹּה
תֹּאמַר לְבְנֵי יִשְׂרָאֵל אֱהִי שְׁלַחְנִי אֵלֵיכֶם:

Y le contesto (Dios), “Yo soy el que soy”. Y agrego: “Así dirás a los hijos de Israel: Yo soy me envió a vosotros”:

וַיֹּאמֶר עוֹד אֱלֹהִים אֶל-מֹשֶׁה כֹּה תֹאמַר אֶל-בְּנֵי יִשְׂרָאֵל
יְהוָה אֱלֹהֵי אֲבוֹתֵיכֶם אֱלֹהֵי אַבְרָהָם אֱלֹהֵי יִצְחָק וְאֱלֹהֵי
יַעֲקֹב שְׁלַחְנִי אֵלֵיכֶם זֶה-שְׁמִי לְעֹלָם וְזֶה זְכוֹרִי
לְדֹר דָּר:

Y añadió “Así dirás a los hijos de Israel: El eterno, Dios de vuestros padres, Dios de Abraham, Dios de Isaac y Dios de Jacob, envíeme a vosotros. Este es Mi nombre por siempre y para siempre y esta es Mi memoria de generación en generación”:

שמות ג

Éxodo

VII Bibliografía

- ¹ F. Reif, *Vol. 5 of Berkeley Physics Course*, Mc Graw Hill U.S.A (1967).
- ² E. Rincón, "*Termodinámica de Mallas de Bethe*", (Tesis licenciatura Ing. Químico, UNAM, Fac. Química, 1994).
- ³ K. D. Knudsen, A. Elgsaeter, A. J.J. Lopez Cháscales y J. García de la Torre, *Macromolecules*, 26, 3851-3857 (1993).
- ⁴ J.J. Lopez Cascales, F. G. Diaz y J. Garcia de la Torre, *Polymer*, 36, 2(1995).
- ⁵ R. Keunings, *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.*, 68, 85 (1997)
- ⁶ L. Li y R. G. Larson, *Rheol. Acta* 39, 419 (2000),
- ⁷ U.S. Agarwal, *J. Chem. Phys.*, 113, 3397 (2000).].
- ⁸ S. Q Wang , *J. Chem. Phy.* 92, 7618 (1990).
- ⁹ R. Antonio, J. Juan Freire, J. Garcia de la Torre, 24, 4666-4672 (1991).
- ¹⁰ K. D. Knudsen, J. G. Hernández Cifre y J. Garcia de la Torre, *Macromolecules*, 29, 3603-3610 (1996).
- ¹¹ V. Alexey Lyulin, B. David Adolf y R. Geoffrey Davies, *J. of Chem. Phys.*, 111, N 2(1999).
- ¹² J. Zaragoza y O. Manero, *Rev. Mex. Fis.*,33, 49-65 (1987).
- ¹³ M.S. Green y A. V. Tobolsky, *J. Chemical. Physics.* 14, 80-89 (1946).
- ¹⁴ E. P. Vrahopoulou, A.G. McHugh, *J. of Rheol*, 31 371-384 (1992).
- ¹⁵ F. Tanaka. S.F. Edwards, Part I, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 43, 247-271 (1992).
- ¹⁶ R.C. Picu and M.S. Ozmusul, *Macromolecules*, 23, 2189-2193 (1990).
- ¹⁷ H.A. Vaccaro, C. Marucci, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 92, 261-273 (2000).
- ¹⁸ M. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 11, 413(1956); 12, 1148(1957); 13, 1200 (1958).

- ¹⁹ R. Harold Warner, Jr. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 3 (1972).
- ²⁰ E. Rincón, A. E. Chavez, R. Herrera, O. Manero, (to be published).
- ²¹ A.S. Lodge, *Trans. Faraday Soc.* 52, 120(1956).
- ²² M. D. Chilcott, *J. Non-New. F. Mech.*, 29, 381-432(1988).
- ²³ A.N. Matveev, "*Física Molecular*", Mir , Moscú (1981).
- ²⁴ S. Alireza Sarvestani, R. Catalin Picu, *Polymer* 45, 7779-7790 (2004).
- ²⁵ E. Ralph Weston Jr. y A. Harold Schwartz, "*Chemical Kinetics*", N.Y.(Prentice Hall, Inc. 1972).
- ²⁶ R.G. Larson, "*Constitutive equation for polymers melts and solutions*", Butterworths, Boston U.S.A.(1987).
- ²⁷ R. Bird Byron, F. Charles Curtiss, C. Robert Armstrong, H. Ole, *Dynamic of Polymeric Liquid*, vol. 1 and 2, U.S.A., John Wiley y Sons (1987).
- ²⁸ N. Phan-Thhien y R. Tanner, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 353,2 (1977).
- ²⁹ N. Phan-Thien, O. Manero y L.G. Leal, *Rheologica Acta* 23, 151-162 (1984).
- ³⁰ F. Bautista, J. F. A. Soltero, H.Pérez-López, J.E. Puig, O. Manero, *J. Non- Newt. Fluid Mechs.* 94, 57-66 (2000).
- ³¹ J. F. Barret, Y. Serero y B. Wilkelman, J., *J. Rheology.* 45, 477-491 (2001).
- ³² L. Pellens, K. Hyun Ahn, S. Joung Lee, J. Mewis, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 121, 87-100 (2004).
- ³³ O. Manero, F Bautista, JF.A. Sotero, JE. Puig. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 106, 1-15 (2002).
- ³⁴ J. Escalante, E.R. Macias, F. Bautista, J.H. Perez-Lopez, J.F.A. Sotero and J.E. Puig, *Langmuir*, 19, 6620-6626 (2003).
- ³⁵ A. Howard Barnes, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 70, 1-33 (1997).
- ³⁶ N. A. Spenley, M. E. Cates y T. C. B. McLeish, *Phys. Rev. Lett.* 71, 2240-3 (1993).

- ³⁷ J. F. Berret, C. R. Denis y P. Gregoire, J. Phys. France, 4, 1261-1279 (1994).
- ³⁸ J. Valenta, P. Janda, K. Dohnalova, D. Nižňansky, F. Vacha, J. Linnros, Optical materials, 27, 1046-1049 (2005).
- ³⁹ C. Baysal y A. Rana Atilgan, Biophys JBioFAST, 104, 050252 (2004).
- ⁴⁰ C. Liao, "Scattering studies of molecular dynamics of complex fluids", Thesis (PhD). Massachusetts Institute of technology, Source DAI-B 62/08, p. 3677, Feb 2002.
- ⁴¹ Y. Séréro, V. Jacobsen, y J.F. Berret, Macromolecules 33, 1841-1847 (2000).
- ⁴² D. John Kraus, Electromagnetics, Mc Graw Hill, U.S.A.(1984).
- ⁴³ Q. Zhang y L. A. Archer, Langmuir 18, 10435-10442 (2002).
- ⁴⁴ M. Guadalupe Sosa Herrera, "*Flujo estacionario y viscoelasticidad de sistemas formados por almidón de maíz ceroso modificado químicamente y gelana*", (Tesis Maestria, UNAM, Fac. Química, 2002).
- ⁴⁵ J.F.A. Soltero, O. Robles, J.E. Puig, O. Manero, J. Rheology 39, 235-240 (1995).
- ⁴⁶ O. Gersh Berim y Eli Ruckenstein, J. of Chem. Phys. 120, 1 (2004).
- ⁴⁷ J. W. Evans, Journal of Mathematical Physics, 25, 2527-2532 (1984).
- ⁴⁸ W. Martin y K. Alexander Hartmann, Europhysics letters, Preprint (2003).