UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MODELADO MATEMÁTICO DE FLUJOS TRANSITORIOS CORTANTES DE FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

DANIEL GONZAGA MARTÍNEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2024

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

VNIVERSIDAD NACIONAL
AVTONOMA DE
MEXICO

PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación o Graduación con trabajo escrito)

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado: Modelado matemático de flujos transitorios cortantes de fluidos viscoelásticos.
que presenté para obtener el título/grado de Ingeniero Químico, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por la Facultad de Química, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

Atentamente

Daniel Gonzaga Martínez. No. Cuenta: 314334336

(Nombre completo, firma y número de cuenta)

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	**Profesor: MANERO BRITO OCTAVIO**
VOCAL:	**Profesor: VIVALDO LIMA EDUARDO**
SECRETARIO:	**Profesor: LÓPEZ AGUILAR JOSE ESTEBAN**
1er SUPLENTE:	**Profesor: LÓPEZ RAMÍREZ SIMÓN**
2do SUPLENTE:	**Profesor: LÓPEZ SERRANO RAMOS FRANCISCO**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CONJUNTO D, FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Esteban López Aguilar

SUPERVISORA TÉCNICA:

M. en I. Michelle Figueroa Landeta

SUSTENTANTE:

Daniel Gonzaga Martínez

Índice

1. Resumen 3
2. Introducción 4
3. Marco teórico 5
3.1 Arranque de flujo cortante transitorio 5
3.2 Paro de flujo cortante transitorio 6
3.3 Ecuaciones Constitutivas 6
3.3.1 Modelo de Maxwell 6
3.3.2 Modelo de Maxwell Convectivo Superior 7
3.3.3 Modelo de Oldroyd-B 8
3.3.4 Separación elástico-viscosa del esfuerzo (EVSS): 9
3.3.5 Modelo de Phan-Thien-Tanner 9
3.3.6 Funciones materiales 11
4. Hipótesis 13
5. Objetivo del trabajo 13
6. Justificación 13
7. Metodología 14
7.1 Formulación de modelos matemáticos 14
7.1.1 Descripción del sistema 15
7.1.2 Ecuaciones de conservación en flujo cortante transitorio 16
7.2 Ecuaciones Constitutivas 16
7.3 Adimensionalización 18
7.4 Solución de modelos 19
7.5 Algoritmo numérico 21
7.6 Módulo de post-procesamiento 23
8. Resultados y análisis de resultados 25
8.1 Modelos viscoelásticos 25
8.2 Solución numérica de los modelos viscoelásticos 29
8.2.1 Pruebas de consistencia 29
8.3 Análisis de sensibilidad paramétrica sobre los esfuerzos 31
Análisis de sensibilidad respecto a $\boldsymbol{\lambda_1}$ 32
8.3.1 Análisis de Sensibilidad respecto a $\boldsymbol{\beta}$ 37
8.3.2 Análisis de sensibilidad respecto a $\boldsymbol{\varepsilon}$ 41

8.3.3 Análisis respecto a ξ 46
8.4 Datos Experimentales 50
8.5. Implementación del algoritmo de procesamiento de Step-Strain 53
9. Conclusiones 54
9.1 Trabajo a futuro 55
10. Referencias bibliográficas 55
ANEXO A. 57

1. Resumen

En este trabajo de tesis se modela matemáticamente la respuesta de fluidos viscoelásticos sometidos a deformaciones cortantes transitorias, en específico, para los casos de arranque y paro de flujo. Primero se realiza el balance de masa y de momentum para cada deformación; junto con dichos balances, se utilizan las ecuaciones constitutivas diferenciales de Maxwell, Oldroyd-B y de Phan-Thien-Tanner (LPTT, EPTT y PTT) para generar los modelos matemáticos necesarios, donde las deformaciones cortantes inducen esfuerzos dentro del sistema.

Después, mediante un algoritmo computacional basado en el método numérico de Runge-Kutta, se resuelven los modelos diferenciales generados. Además, se implementa un algoritmo para procesar las soluciones obtenidas en términos de funciones materiales (o algoritmo de post-procesamiento) y de esta manera facilitar el análisis de la respuesta viscoelástica lineal y no lineal.

El algoritmo de post-procesamiento propuesto permite analizar la respuesta viscoelástica de los diferentes modelos, a bajas y altas rapideces de deformación. La información que ofrece es útil para identificar la transición de una respuesta viscoelástica lineal a una no lineal, y así clasificarla en adelgazante o engrosante al corte. La precisión del algoritmo se verifica a través de del cálculo del error absoluto y relativo de las soluciones numéricas contra resultados obtenidos de la literatura y las soluciones exactas disponibles.

Finalmente, se proponen cambios sobre el algoritmo para que este pueda hacer un análisis de respuestas tixotrópicas a partir del cálculo de la viscosidad aparente con respecto al tiempo, considerando el protocolo de caracterización denominado deformación escalonada o “Step Strain” *(Solek et al., 2015)*.

2. Introducción

Durante los últimos 50 a 60 años, se ha reconocido que muchas sustancias de importancia industrial, como espumas, emulsiones, dispersiones y suspensiones, lodos, fundiciones y soluciones poliméricas, no se ajustan al postulado del fluido Newtoniano, i.e. la relación lineal entre el esfuerzo cortante (τ) y la rapidez de corte ($\dot{\gamma}_0$). En consecuencia, estos fluidos son conocidos como no Newtonianos *(Abhijit et al., 2010).*

Otras desviaciones del comportamiento Newtoniano se identifican cuando la curva de flujo no tiene una ordenada al origen nula, o se requieren medidas de esfuerzos normales para caracterizar la respuesta reológica de los materiales en flujos cortantes. En estos casos, la viscosidad aparente, definida como $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_0}$, es una función de τ o de $\dot{\gamma}_0$; incluso, bajo las circunstancias apropiadas, también puede depender de la historia cinemática del fluido en consideración *(Abhijit et al., 2010).* Este trabajo se enfoca a sistemas que exhiben un comportamiento similar al de un fluido viscoso y al de un sólido elástico, junto con una recuperación elástica parcial respecto a la deformación. Estos se denominan fluidos viscoelásticos o elasto-viscosos *(Abhijit et al., 2010; Barnes et al., 1989; Bird et al., 1987).*

Ya que la respuesta de un material depende de la proporción entre la escala temporal en la que se deforma y el tiempo característico de su respuesta, si el experimento es relativamente lento, el fluido parecerá más viscoso que elástico. Por otro lado, si el experimento es relativamente rápido, parecerá más elástico que viscoso. En escalas de tiempo intermedias se observa una respuesta mixta, es decir viscoelástica *(Barnes et al., 1989).*

Para los fluidos viscoelásticos, cuando el esfuerzo se suspende, sus efectos en la estructura del fluido no desaparecen instantáneamente. Su configuración molecular interna puede mantener los esfuerzos durante cierto tiempo. Este tiempo, llamado tiempo de relajación (λ_1), es una característica distintiva de los materiales. Por lo tanto, cuando a un fluido viscoelástico se le deja de aplicar una deformación externa, se retraerá (se deformará en la dirección contraria) lo que ocasiona que se reduzca el esfuerzo interno en el fluido *(Morrison et al., 2001).*

3. Marco teórico

Los fluidos viscoelásticos pueden manifestar diferentes respuestas reológicas simultáneas bajo las circunstancias apropiadas. Por ejemplo, un polímero fundido puede mostrar adelgazamiento al corte y un comportamiento viscoelástico *(Abhijit et al., 2010)*.

El comportamiento viscoelástico de un fluido no Newtoniano se divide en dos regímenes: lineal y no lineal. Para el comportamiento lineal, el principio de superposición de Boltzmann describe la respuesta del fluido (por ejemplo, el esfuerzo) en cualquier momento, y este será directamente proporcional al valor de la señal de inicio aplicada al fluido (por ejemplo, la deformación), siempre que la magnitud de la deformación sea muy pequeña. *(Barnes et al., 1989; Dealy, 2017)*.

Por otro lado, al aplicar una rapidez de deformación grande a un material viscoelástico, este generalmente muestra un comportamiento no lineal, por lo que el principio de Boltzmann no logra describir su respuesta *(Dealy, 2017).*

Para estudiar teóricamente el comportamiento de un fluido se suele especificar un flujo estándar, en donde se impone una deformación sobre el fluido y luego se analizan los esfuerzos generados. En el contexto del modelado matemático, la elección de los flujos estándar depende de dos consideraciones: primero, el modelo matemático correspondiente al flujo debe ser lo suficientemente simple para que el grado de libertad que queda, ya sea el perfil de velocidad o el tensor de esfuerzos, pueda especificarse a través de ecuaciones constitutivas; segundo, el flujo teórico debe ser fácil de replicar experimentalmente. Los flujos clásicos utilizados en reometría son el cortante y el extensional *(Morrison et al., 2001)*. Este trabajo se enfoca en flujos cortantes transitorios, principalmente en arranque y paro de flujo.

3.1 Arranque de flujo cortante transitorio

El experimento de arranque de flujo cortante parte de un sistema isotérmico, conformado por un fluido incompresible inicialmente en reposo, confinado entre dos placas paralelas separadas por una distancia H. En $t = 0$, la placa superior se pone instantáneamente en movimiento con una velocidad constante, mientras que la placa inferior se mantiene fija *(Bird et al., 1989)*. Con el propósito de considerar un perfil de velocidades lineal con respecto a la posición en dirección del gradiente de velocidad, la separación entre las placas es pequeña *(Bird et al., 2002).* Lo que se observa al inicio del experimento es el crecimiento de los esfuerzos desde su valor de reposo hasta alcanzar el valor de estado estacionario. Su cinemática se define de la siguiente manera *(Morrison et al., 2001)*:

$$\dot{\gamma}(t) = \begin{cases} 0\,; & t < 0 \\ \dot{\gamma}_0; & t \geq 0 \end{cases}, \tag{3.1}$$

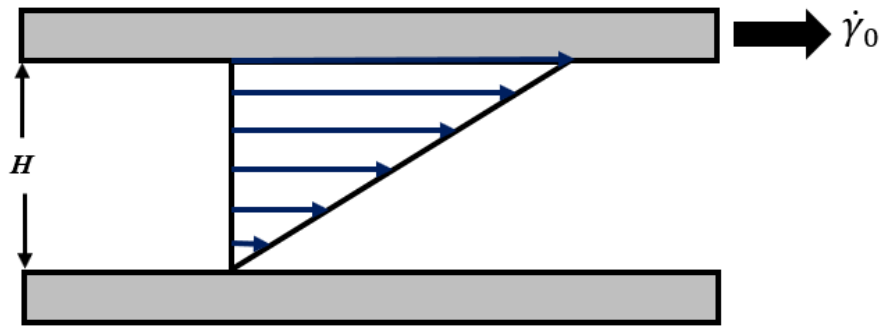


Figura 3.1 Perfil de velocidad de flujo cortante en estado estacionario.

3.2 Paro de flujo cortante transitorio

El experimento de paro de flujo cortante parte de un sistema isotérmico conformado por un fluido incompresible confinado entre dos placas paralelas separadas entre ellas por una distancia H, en donde la placa superior está en movimiento a una velocidad constante y en el sistema se ha alcanzado un estado estacionario. En $t = 0$, la placa superior se detiene instantáneamente y el fluido comienza a "relajarse" *(Phan-Thien et al., 2017)*. Se puede observar cómo decrecen los esfuerzos cuando se deja de aplicar la rapidez de deformación sobre el fluido. Su cinemática se define de la siguiente forma *(Morrison et al., 2001)*:

$$\dot{\gamma}(t) = \begin{cases} \dot{\gamma}_0\,; & t < 0 \\ 0\,; & t \geq 0 \end{cases}, \tag{3.2}$$

3.3 Ecuaciones Constitutivas

3.3.1 Modelo de Maxwell

Una vez establecida la deformación que se va a aplicar en el modelado del flujo de un fluido, toca explorar ecuaciones constitutivas que puedan describir su comportamiento viscoelástico. Como una primera aproximación, la ecuación constitutiva debe incluir efectos de memoria y debe contener alguna información sobre el historial de deformación que ha experimentado el fluido. Una de las ecuaciones constitutivas más sencillas que describe el efecto de memoria, es el modelo de Maxwell *(Morrison et al., 2001)*:

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\tau} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \tag{3.3}$$

En donde: $\boldsymbol{\tau}$ es el tensor de esfuerzos, λ_1 el tiempo característico o de relajamiento, η_0 la viscosidad de corte a bajas rapideces de deformación y $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ el tensor de rapidez de deformación *(Barnes et al., 1989; Morrison et al., 2001)*. El modelo de Maxwell se

clasifica como un modelo viscoelástico lineal. Estos modelos se utilizan para la descripción de la relación esfuerzos-deformación en fluidos cuyo movimiento involucra gradientes de desplazamiento infinitesimalmente pequeños. Los modelos viscoelásticos lineales tienen las siguientes limitaciones *(Bird et al., 1987)*:

a. No puede describir la dependencia de la viscosidad con respecto a la rapidez de corte, ya que ese efecto ocurre para flujos con número de $Wi >> 1$ *(Bird et al., 1987).* El número de Weissenberg, definido como $Wi = \lambda_1 \dot{\gamma}_0$, compara las fuerzas elásticas con las viscosas del fluido *(Barnes et al., 1989).*

b. No puede describir los esfuerzos normales, ya que son efectos de viscoelasticidad no lineal *(Bird et al., 1987)*.

Aunque su aplicación está limitada a valores pequeños de rapidez de deformación, ciertas generalizaciones del modelo de Maxwell han tenido un papel clave en el desarrollo de la teoría de viscoelasticidad lineal. También ha sido tomado como punto de partida para el desarrollo de modelos viscoelásticos no lineales *(Bird et al., 1989)*.

3.3.2 Modelo de Maxwell Convectivo Superior

Para solucionar algunas limitaciones que tienen los modelos viscoelásticos lineales, en su artículo de 1950, Oldroyd buscó satisfacer los principios básicos de la formulación introduciendo un sistema de coordenadas convectivas integrado en el material y que se deforma continuamente con él *(Barnes et al., 1989)*.

La forma habitual de describir el movimiento de las partículas de un fluido en un flujo es referenciar el movimiento a un sistema de coordenadas fijo y realizar un seguimiento de cómo cambian las partículas del fluido con el tiempo. El enfoque de un sistema de coordenadas convectivas es mantener constantes las coordenadas de las partículas del fluido y cambiar el sistema de coordenadas con el tiempo, es decir, usar coordenadas permanentemente asociadas con ciertas partículas del fluido (para una mejor comprensión, se puede observar la Figura 9.10 de *Morrison et al., 2001; pp. 342*). Por simplicidad, se elige el sistema de coordenadas convectivo para que sea una cuadrícula tridimensional igualmente espaciada y mutuamente ortogonal en el tiempo *(Morrison et al., 2001).*

Oldroyd argumentó que, al trabajar con los tensores de deformación y de esfuerzos del fluido, escritos para el sistema de coordenadas convectivas, se satisface esencialmente la necesidad de concentrarse en los elementos del fluido, manteniendo lejos el enfoque “Euleriano”, que considera puntos fijos en el espacio. Además, el sistema de coordenadas convectivas no se ve afectado por el movimiento absoluto (o de cuerpo rígido) en el espacio *(Barnes et al., 1989, Morrison et al., 2001)*.

Oldroyd proporcionó las reglas para transformar el sistema de coordenadas convectivas al sistema de coordenadas cartesianas, con las cuales se obtiene la siguiente definición de la derivada con respecto al tiempo *(Barnes et al., 1989)*:

Para un tensor simétrico covariante (β):

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\beta}} = \frac{\partial \boldsymbol{\beta}}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\beta} - \nabla \boldsymbol{v}^T \cdot \boldsymbol{\beta} - \boldsymbol{\beta} \cdot \nabla \boldsymbol{v}. \tag{3.4}$$

A la ecuación anterior se le conoce como derivada convectiva superior *(Barnes et al., 1989)*. Si en la Ec. (3.3) se sustituye la derivada Euleriana por la derivada convectiva superior, se obtiene el modelo de Maxwell convectivo superior *(Morrison et al., 2001)*:

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \tag{3.5}$$

Con esta modificación se soluciona el problema de la variación del marco de referencia, que posee el modelo original. El uso de la derivada convectiva superior en la ecuación de Maxwell permite predecir una primera diferencia de esfuerzos normales distinta de cero en flujos cortantes *(Morrison et al., 2001)*.

3.3.3 Modelo de Oldroyd-B

Al añadir la derivada temporal de la rapidez de deformación $(\dot{\boldsymbol{\gamma}})$ como un nuevo término lineal en el modelo de Maxwell, se obtiene el modelo de Jeffreys *(Bird et al., 1987)*:

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\tau} = \eta_0 \left(\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \lambda_2 \frac{\partial}{\partial t} \dot{\boldsymbol{\gamma}} \right). \tag{3.6}$$

El modelo de Jeffreys contiene una nueva constante de tiempo λ_2, conocida como el tiempo de retardo *(Bird et al., 1987),* el cual se define como el tiempo que tarda la deformación en un material para llegar a un valor de equilibrio después de remover el esfuerzo *(Barnes et al., 1989)*.

Si sustituimos la derivada Euleriana por la derivada convectiva superior en el modelo de Jeffreys, se obtiene un nuevo modelo conocido como Oldroyd-B o el modelo de Jeffreys convectivo superior *(Morrison et al., 2001)*:

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \eta_0 (\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \lambda_2 \overset{\nabla}{\dot{\boldsymbol{\gamma}}}). \tag{3.7}$$

En flujo cortante, el modelo de Oldroyd-B predice una viscosidad constante y una primera diferencia de esfuerzos normales, así como una segunda diferencia de esfuerzos normales igual con cero. Los modelos de Maxwell convectivo superior y Oldroyd-B ya no

son lineales, porque la derivada convectiva superior introduce términos no lineales, por lo que algunas veces se refieren como modelos cuasi lineales *(Morrison et al., 2001)*.

3.3.4 Separación elástico-viscosa del esfuerzo (EVSS):

Conforme la complejidad de los modelos viscoelásticos cuasi lineales y no lineales aumenta y, por ende, la complejidad del del sistema de ecuaciones diferenciales resultante de su conjunción con el balance de materia y momentum, se producen ciertas inestabilidades al momento de resolver numéricamente dicho sistema, a medida que aumenta el valor de la rapidez de deformación *(Wang, 2012)*.

Un método que se utiliza para brindar una mayor estabilidad al sistema de ecuaciones diferenciales es el denominado separación elástico-viscosa del esfuerzo (EVSS, por sus siglas en inglés, Elastic Viscous Split Stress), el cual consiste en dividir el tensor de esfuerzos $(\boldsymbol{\tau})$ en un componente viscoelástico $(\boldsymbol{\tau_p})$ y uno "puramente viscoso" $(\boldsymbol{\tau_s})$ *(Wang, 2012; Fortin et al., 1995)*:

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_p + \boldsymbol{\tau}_s. \tag{3.8}$$

Considerando lo anterior, tanto el componente viscoelástico como el componente "puramente viscoso" tendrán asociados su propia viscosidad ($\eta_{p0}\ y\ \eta_s$ respectivamente). De esta manera se define una nueva cantidad adimensional, denominada fracción de solvente (β) *(Fortin et al., 1995)*:

$$\beta = \frac{\eta_s}{\eta_s + \eta_{p0}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \ ; \qquad \eta_0 = \eta_s + \eta_{p0}. \tag{3.9}$$

Aplicando el método EVSS al modelo de Oldroyd-B, la Ec. (5) queda de la siguiente manera *(Bird et al., 2002)*:

$$\boldsymbol{\tau}_p + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_p = \eta_{p0}\, \dot{\boldsymbol{\gamma}},$$

$$\boldsymbol{\tau}_s = \eta_s \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \tag{3.10}$$

3.3.5 Modelo de Phan-Thien-Tanner

En 1977, Nhan Phan-Thien y Roger I. Tanner propusieron una nueva ecuación constitutiva a partir de la teoría de redes para fluidos poliméricos de Lodge-Yamamoto, la cual supone que las uniones en la red formada por el polímero no se mueven como puntos continuos, sino que se les permite un cierto desplazamiento efectivo, así como una rapidez de destrucción que depende del esfuerzo aplicado a la red de polímero.

Entonces, el modelo se puede expresar con la siguiente ecuación constitutiva *(Ferrás et al., 2019)*:

$$f_\tau \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}\,; \qquad f_\tau = \left[1 + \frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_0} tr\, \boldsymbol{\tau}\right]. \tag{3.11}$$

La Ec. (11) se conoce como el modelo lineal de Phan-Thien-Tanner (abreviado LPPT). En el modelo aparece un nuevo parámetro conocido como el parámetro de estructura interna del material o fluidez adimensional (f_τ), cuya evolución depende implícitamente de la rapidez de destrucción de las uniones en la red del polímero. También aparece una nueva constante, el parámetro de extensibilidad ε *(Ferrás et al., 2019)*.

En 1978, Phan-Thien planteó un modelo para representar de manera más realista la respuesta de los fluidos sobre los que se ejerce una mayor deformación. Propuso una función exponencial para representar la rapidez de destrucción de las uniones de la red del polímero, lo que lleva al siguiente modelo *(Ferrás et al., 2019)*:

$$f_\tau \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}\,; \qquad f_\tau = exp\, \left[\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_0} tr\, \boldsymbol{\tau}\right]. \tag{3.12}$$

La Ec. (3.12) recibe el nombre de modelo exponencial de Phan-Thien-Tanner (abreviado EPTT) *(Ferrás et al., 2019)*.

Posteriormente, a fines de la década de 1970, Gordon y Schowalter modificaron el modelo EPTT. Propusieron un parámetro de movimiento no afín ξ, basándose en observaciones sobre el flujo de soluciones poliméricas diluidas. Este parámetro permite describir el deslizamiento de las cadenas de polímeros en relación con el medio que las rodea (ya sea solvente en soluciones de polímeros o cadenas de polímeros circundantes en fundidos de polímeros). Cuando $\xi = 0$, la cadena del polímero se deforma de manera afín, mientras que cuando $\xi = 1$, la cadena es completamente rígida y no permite la deformación. La derivada de Gordon-Schowalter se define de la siguiente forma *(Morrison et al., 2001; Nikiforidis et al., 2022)*:

$$\overset{\square}{\boldsymbol{A}} = \frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla \boldsymbol{A} - \nabla \boldsymbol{v}^T \cdot \boldsymbol{A} - \boldsymbol{A} \cdot \nabla \boldsymbol{v} + \frac{\xi}{2}(\boldsymbol{A} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{A}). \tag{3.13}$$

Si se sustituye la derivada convectiva superior en el modelo EPTT, Ec. (12), por la derivada de Gordon-Schowalter, ec. (13), obtenemos la siguiente ecuación constitutiva:

$$f_\tau \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} + \frac{\xi}{2}(\boldsymbol{\tau} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\tau}) = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}\,; \qquad f_\tau = exp\, \left[\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_0} tr\, \boldsymbol{\tau}\right]. \tag{3.14}$$

Este modelo constitutivo se le conoce como el modelo de Phan-Thien-Tanner (PTT). Para $\xi = 0$, la derivada de Gordon-Schowalter se convierte en la derivada convectiva superior, y para $\xi = 1$ se convierte en la derivada corrotacional *(Morrison et al., 2001)*.

Con base a lo anterior, se observa que la derivada de Gordon-Schowalter es equivalente a la derivada corrotacional reescrita en términos de derivada convectiva superior cuando $\xi = 1$ *(Bird et al., 1989)*. Por lo general, el parámetro no afín ξ adquiere valores entre $(0 \leq \xi \leq 1)$ *(Ferrás et al., 2019)*.

A los modelos LPTT, EPTT y PTT se les puede aplicar el método EVSS, como se muestra en el Anexo A.

3.3.6 Funciones materiales

Las funciones de los parámetros cinemáticos que caracterizan el comportamiento reológico de los fluidos se denominan funciones reológicas del material o funciones materiales *(Morrison et al., 2001)*. Las funciones materiales se predicen o se miden; para predecirlas, se necesita la cinemática (tipo de flujo), la ecuación constitutiva y posteriormente, calcular la función material *(Morrison et al., 2001)*.

Para el arranque de flujo cortante, la respuesta de un fluido se describe en términos de tres cantidades dependientes del tiempo (t) y la magnitud de la rapidez de deformación $(\dot{\gamma})$: el esfuerzo cortante $\tau_{21}(t,\dot{\gamma})$, la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales, $N_1(t,\dot{\gamma})$, $N_2(t,\dot{\gamma})$. Las tres funciones materiales que se definen a partir de estas cantidades son *(Morrison et al., 2001)*:

Coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante,

$$\eta^{+}(t,\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{21}}{\dot{\gamma}}. \tag{3.15}$$

Coeficiente de crecimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales,

$$\psi_1^{+}\,(t,\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{\dot{\gamma}^2} = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2}. \tag{3.16}$$

Coeficiente de crecimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales,

$$\psi_2^{+}\,(t,\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{22} - \tau_{33}}{\dot{\gamma}^2} = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2}. \tag{3.17}$$

Las funciones materiales para paro de flujo cortante se definen de manera análoga a las funciones materiales de arranque de flujo cortante transitorio; en general, también varían con $\dot{\gamma}$ y t *(Morrison et al., 2001)*:

Coeficiente de decaimiento del esfuerzo cortante,

$$\eta^{-}(t,\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{21}}{\dot{\gamma}}. \tag{3.18}$$

Coeficiente de decaimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales,

$$\psi_1^{-}\,(t,\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{\dot{\gamma}^2} = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2}. \tag{3.19}$$

Coeficiente de decaimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales,

$$\psi_2^{-}\,(t,\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{22} - \tau_{33}}{\dot{\gamma}^2} = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2}. \tag{3.20}$$

Para ambos flujos cortantes transitorios, el coeficiente asociado al esfuerzo cortante es la función material más utilizada para identificar un fluido no Newtoniano *(Morrison et al., 2001)*. Al graficarla en función del tiempo, se observa una respuesta lineal a bajos valores del número de Weissenberg y una no lineal a valores altos de Weissenberg rapideces de deformación, como se muestra en la Fig. 3.2 *(Shogin., 2020)*.

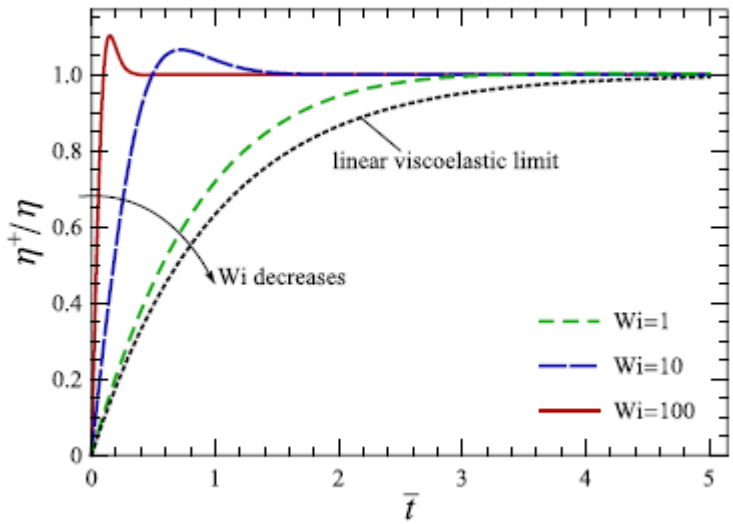


Figura 3.2 Coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante adimensional a diferentes valores de número de Weissenberg (Wi) en arranque de flujo cortante transitorio como función de un tiempo adimensional. Reimpreso de Shogin D. (2020). Start-up and cessation of steady shear and extensional flows: Exact analytical solutions for the affine linear Phan-Thien-Tanner fluid model. Physics of Fluids. 32,083105., pp. 11, con el permiso de AIP Publishing.

Las magnitudes de los coeficientes de esfuerzos normales son proporcionales a las diferencias de esfuerzos normales y a su vez, estos están asociados con una respuesta no lineal para modelos viscoelásticos. Desde un punto de vista físico, su existencia puede

explicarse con las características de la estructuras de los fluidos, por ejemplo, considerando un sistema polimérico donde las moléculas en reposo ocupan un volumen envolvente de forma esférica, al aplicar una rapidez de deformación, las unidades estructurales esféricas se deforman en elipsoides inclinadas en dirección de la deformación, lo que genera fuerzas restauradoras en las microestructuras y estas dan lugar a los componentes de los esfuerzos normales, (para una mejor comprensión, se puede observar la Figura 4.1 de *Morrison et al., 2001; pp. 56*).

Con la información resumida en este marco teórico, se plantearon las hipótesis y los objetivos de este trabajo, que están dirigidos al modelado del comportamiento viscoelástico de fluidos no Newtonianos y la clasificación de sus diferentes respuestas. También se planteó la justificación de este trabajo con el fin de explicar su importancia y aplicación.

4. Hipótesis

- Si el algoritmo numérico propuesto es capaz de modelar matemáticamente la respuesta viscoelástica de soluciones y fundidos poliméricos, utilizando los modelos de Maxwell, Oldroyd-B y Phan-Thien-Tanner, entonces será posible ampliar el algoritmo con nuevos modelos que describan el comportamiento viscoelástico para otro tipo de fluidos no Newtonianos (i.e. modelo Bautista-Manero-Puig) *(Morrison et al., 2001; Bautista et al., 2018; Barnes et al., 1989).*

5. Objetivo del trabajo

- Desarrollar un algoritmo para el modelado matemático de la respuesta viscoelástica lineal y no lineal de fluidos no Newtonianos en flujos cortantes transitorios (arranque y paro de flujo), mediante programación estructurada, para conocer la capacidad descriptiva de las diferentes ecuaciones constitutivas diferenciales estudiadas en este trabajo, i.e. Oldroyd-B y familia de Phan-Thien-Tanner.

6. Justificación

Algunos ejemplos representativos de materiales que en las circunstancias apropiadas muestran un comportamiento viscoelástico son: polímeros, alimentos, sistemas biológicos, algunos pegamentos industriales, entre otros *(Abhijit et al., 2010)*. En el diseño de procesos, se necesita anticipar el comportamiento de los materiales, de manera que se puedan estimar las relaciones óptimas entre las variables de diseño y operación de los equipos. Sólo de esta manera se puede lograr un proceso que pueda operar exitosamente con un mínimo de rediseño *(Middleman, 1977)*.

El modelado matemático permite anticipar la respuesta viscoelástica de un fluido no Newtoniano a partir de ecuaciones constitutivas, y también sirve para conocer la

capacidad descriptiva que tienen y establecer en qué condiciones se pueden utilizar. De manera complementaria, realizar un análisis de sensibilidad contribuye a conocer la capacidad de los modelos constitutivos, lo que consiste en observar cómo cambia el comportamiento viscoelástico del fluido variando los valores de los parámetros que se encuentran involucrados en cada modelo, como el tiempo de relajación, la fracción del solvente, parámetro de extensibilidad y el parámetro de movimiento no afín.

Un ejemplo de la utilidad del modelado del comportamiento viscoelástico de un fluido no Newtoniano, se presenta en el artículo de *Edeleva et al., 2021*, en el cual se diseña un proceso de extrusión de un polímero a 200 °C, en este caso una mezcla polipropileno y grafito para la fabricación de tuberías. Los autores mencionan que utilizaron el modelo de PTT para representar el comportamiento viscoelástico del fluido, ya que este manifiesta un “hinchamiento” al momento de salir del equipo. Este “hinchamiento” es un fenómeno común en los fluidos viscoelásticos conocido como hinchamiento extruido o efecto Barus (en inglés se le conoce como “die swell”) el cual consiste en el aumento del diámetro del flujo del polímero en comparación con el diámetro de salida del equipo; este fenómeno se debe a las fuerzas elásticas presentes en el fluido *(Barnes et al., 1989; Morrison et al., 2001)*. Para este caso, es relevante el efecto Barus porque este determina tanto las dimensiones de la tubería como la calidad que necesita.

7. Metodología

A continuación, se describe la metodología que se siguió para el desarrollo de esta tesis. De manera general, consistió en la formulación de modelos matemáticos e ingresarlos en el módulo de post-procesamiento para obtener las funciones materiales, tanto en arranque como en paro de flujo cortante transitorio, y así realizar un análisis del comportamiento viscoelástico de fluidos no Newtonianos.

7.1 Formulación de modelos matemáticos

Es necesario formular y resolver las ecuaciones constitutivas para poder modelar la respuesta viscoelástica de un fluido *(Middleman, 1977)*. Además, se puede realizar un análisis de cómo cambia dicha respuesta al variar las condiciones del sistema, pero sobre todo la capacidad descriptiva que tiene cada ecuación y de esta manera clasificarlas en modelos que describen un comportamiento viscoelástico lineal o no lineal.

Primero se define la naturaleza del material y el tipo de flujo al cual será sometido, en particular para este trabajo, son fluidos viscoelásticos en flujos cortantes transitorios (arranque y paro de flujo). Posteriormente, se establecen las ecuaciones de conservación; al tratarse de un sistema inerte (sin reacción química) e isotérmico, las ecuaciones de conservación que gobiernan al sistema son la ley de conservación de masa (ecuación de continuidad) y la ley de conservación de momentum (ecuación de movimiento). Después de esto, mediante diferentes ecuaciones constitutivas, se captura matemáticamente cómo los fluidos viscoelásticos responden ante una deformación *(Morrison et al., 2001)*.

Las ecuaciones de conservación deben resolverse con condiciones de frontera e iniciales, que generalmente describen la geometría del sistema y las fuerzas o deformaciones iniciales impuestas en el sistema, respectivamente *(Middleman, 1977)*. A continuación, se definen las condiciones iniciales y de frontera a partir de la descripción del sistema.

7.1.1 Descripción del sistema

Regresando a la definición planteada en el marco teórico y tomando como referencia la Figura 3.1, se puede obtener una descripción matemática del sistema en arranque y paro de flujo cortante *(Bird et al., 2002; Saengow et al., 2019)*:

Arranque de flujo

- Fluido incompresible: $\rho = cte.$ (7.1)
- Movimiento unidireccional: $\boldsymbol{v} = (v_x, 0{,}0).$ (7.2)
- No hay gradiente de presión: $\nabla \boldsymbol{p} = 0.$ (7.3)
- No hay fuerza de gravedad en dirección del flujo: $\rho \boldsymbol{g} = 0.$
  (7.4)
- Perfil de velocidad lineal: $\boldsymbol{v} = (v_x, 0{,}0) = (\dot{\gamma}_0 y, 0{,}0).$
  (7.5)
- Condiciones de frontera del sistema:
  (7.6)
  a) $y = 0\,;\ \ v_x = 0 \ \ \forall\, t > 0.$
  b) $y = H\,;\ \ v_x = v_x\, máx.\ \forall\, t > 0.$
- Condición inicial del sistema:
  $t \leq 0\ ;\ \ \boldsymbol{\tau} = 0 \ \ \forall\, y \in (0, H).$
  (7.7)
- Rapidez de deformación:
  $$\dot{\gamma}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \dot{\gamma}_0 & t \geq 0 \end{cases}, \qquad (7.8)$$
- Sistema isotérmico e inerte.

Paro de flujo:

El sistema es similar al de arranque de flujo, lo que cambia son las condiciones de frontera y la condición inicial, así como la rapidez de deformación:

- Condiciones de frontera del sistema:
  (7.9)
  a) $y = 0\,;\ \ v_x = 0 \ \ \forall\, t > 0.$
  b) $y = H\,;\ \ v_x = 0 \ \forall\, t > 0.$
- Condición inicial del sistema:
  $t \leq 0\ ;\ \ \boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_0 \ \ \forall\, y \in (0, H).$
  (7.10)
- Rapidez de deformación:

$$\dot{\gamma}(t) = \begin{cases} \dot{\gamma}_0 & t < 0 \\ 0 & t \geq 0 \end{cases}, \tag{7.11}$$

7.1.2 Ecuaciones de conservación en flujo cortante transitorio

Conservación de masa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \boldsymbol{v} = 0. \tag{7.12}$$

En coordenadas cartesianas (x,y,z) la Ec. (7.12) queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\rho v_x + \frac{\partial}{\partial y}\rho v_y + \frac{\partial}{\partial z}\rho v_z = 0. \tag{7.13}$$

Aplicando las consideraciones (7.1) y (7.2) a la Ec. (7.13), es decir, al ser un movimiento unidireccional en el eje x, los términos que contienen los componentes v_y y v_z se cancelan. Y al ser un fluido incompresible, la densidad es constante por lo que se cancela el primer término que contiene la derivada temporal. Por lo que la Ec. 7.13 queda:

$$\frac{\partial}{\partial x} v_x = 0. \tag{7.14}$$

De la Ec. (7.14) se concluye que en el sistema existe un flujo completamente desarrollado, es decir, la velocidad en la dirección del eje x es constante.

Conservación de Momentum:

$$\rho \frac{D\boldsymbol{v}}{Dt} = -\nabla \mathrm{p} - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \boldsymbol{g}. \tag{7.15}$$

Aplicando las consideraciones (7.1) a (7.5) y la Ec. (7.14), es decir, no hay gradiente de presión y la fuerza de gravedad no influye en dirección del movimiento. Para el caso de la derivada material (término de la izquierda de la Ec. 7.15) al ser un movimiento unidireccional en dirección del eje “x” y, retomando la conclusión de la Ec. 7.14 de que existe un flujo completamente desarrollado, la Ec. 7.15 queda de la siguiente forma:

$$[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] = 0. \tag{7.16}$$

De la Ec. (7.16) se concluye que, al tener un flujo completamente desarrollado, los componentes del tensor de esfuerzos no dependen de la posición dentro del sistema.

7.2 Ecuaciones Constitutivas

A continuación, en la Tabla 7.1 se muestran las ventajas y limitaciones que tienen los modelos constitutivos consultados en la literatura, comenzando con el modelo de Maxwell, que incorpora el concepto de viscoelasticidad a través del historial de deformación de fluido, hasta los modelos de Phan-Thien-Tanner, los cuales incluyen más

parámetros, como el de estructura interna, el de extensibilidad y de movimiento no afín *(Morrison et al., 2001).*

Tabla 7.1. Ventajas y limitaciones de los modelos viscoelásticos.

Modelo	Ecuación	Ventajas/Limitaciones
Maxwell	$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\tau} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}.$	Incluye algunos efectos de memoria. / No válido para $\dot{\gamma}_0$ muy grandes *(Morrison et al., 2001)*.
Maxwell convectivo superior	$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}.$	Incluye efectos de memoria y 1ª dif. de esfuerzos normales. / No predice adelgazamiento al corte y no predice una 2ª dif. de esfuerzos normales distinta de cero *(Morrison et al., 2001; Bird et al., 1989)*.
Oldroyd-B	$\boldsymbol{\tau_p} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau_p}} = \eta_{p0}\, \dot{\boldsymbol{\gamma}},$ $\boldsymbol{\tau_s} = \eta_s \dot{\boldsymbol{\gamma}}.$	Mismas ventajas y limitaciones que Maxwell convectivo superior, solo que el modelo divide el tensor de esfuerzos en un componente viscoelástico ($\boldsymbol{\tau_p}$) y un componente "puramente viscoso" ($\boldsymbol{\tau_s}$) *(Morrison et al., 2001; Bird et al., 1989)*.
LPTT	$f_\tau \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}},$ $f_\tau = \left[1 + \frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_0} tr\, \boldsymbol{\tau}\right].$	Predice adelgazamiento al corte, además de una 1ª dif. de esfuerzos normales distintas de cero. / Requiere de métodos numéricos para su solución *(Morrison et al., 2001; Nikiforidis et al., 2022)*
EPTT	$f_\tau \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}},$ $f_\tau = exp\, \left[\frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_0} tr\, \boldsymbol{\tau}\right].$	Mismas ventajas y limitaciones que el modelo de LPTT, solo que la función exponencial del parámetro de estructura

		interna *(Morrison et al., 2001; Nikiforidis et al., 2022)*.
PTT	$f_\tau \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} + \frac{\xi}{2}(\boldsymbol{\tau} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\tau}) = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}},$ $f_\tau = exp\left[\frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_0} tr\, \boldsymbol{\tau}\right].$	Mismas ventajas y limitaciones que EPTT, con la diferencia de que predice mejor el comportamiento de soluciones poliméricas diluidas, debido al parámetro ξ *(Morrison et al., 2001; Nikiforidis et al., 2022)*.

7.3 Adimensionalización

El adimensionalizar una variable tiene como objetivo reducir el rango de la variable a un intervalo de valores (entre cero y uno), con el propósito de facilitar el análisis del problema en cuestión *(Bird et al., 1989)*.

Desde un punto de vista físico, en la literatura se utilizan dos tipos de adimensionalización: la primera hace una comparación entre los esfuerzos del fluido en respuesta a la deformación $(\tau_{xy},\ N_1,\ N_2)$ y el esfuerzo del fluido a bajas rapideces de deformación $(\eta_0 \dot{\gamma}_0)$, con el fin de analizar la respuesta viscosa; por su parte, el otro tipo de adimensionalización compara los esfuerzos del fluido $(\tau_{xy},\ N_1,\ N_2)$ con respecto al módulo elástico del fluido (G_0), para así analizar la respuesta elástica *(Abhijit et al., 2010)*.

Adimensionalización de los esfuerzos para una respuesta viscosa:

$$\tau_{xy}^* = \frac{\tau_{xy}}{\eta_0 \dot{\gamma}_0}\ ; \qquad N_1^* = \frac{N_1}{\eta_0 \dot{\gamma}_0}\ ; \qquad N_2^* = \frac{N_2}{\eta_0 \dot{\gamma}_0}. \tag{7.17}$$

Adimensionalización de los esfuerzos para una respuesta elástica:

$$\tau_{xy}^* = \frac{\tau_{xy}}{G_0}\ ; \qquad N_1^* = \frac{N_1}{G_0}\ ; \qquad N_2^* = \frac{N_2}{G_0}\ ; \qquad \text{donde} \quad G_0 = \frac{\eta_0}{\lambda_1}. \tag{7.18}$$

De manera similar, el tiempo se puede adimensionalizar de dos formas: una forma es a través del tiempo de relajación del fluido y la otra es utilizando la rapidez de deformación.

Adimensionalización del tiempo utilizando el tiempo de relajamiento:

$$t^* = \frac{t}{\lambda_1}. \tag{7.19}$$

Adimensionalización del tiempo utilizando la rapidez de deformación:

$$t^* = t * \dot{\gamma}_0. \quad (7.20)$$

7.4 Solución de modelos

En el anexo A se reportan los modelos generados a partir de las ecuaciones de balance y las ecuaciones constitutivas. Estos modelos están conformados por sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas. Los primeros tres modelos son relativamente sencillos, ya que se pueden desacoplar y, al ser ecuaciones diferenciales lineales, se puede obtener una solución exacta. Caso contrario a los tres modelos formados a partir de las ecuaciones de Phan-Thien-Tanner, donde el sistema de ecuaciones diferenciales no se puede desacoplar y aparecen términos no lineales, por lo que es necesario usar métodos numéricos para su solución. En la Tabla 7.2 se resumen las características de cada modelo.

Se escogió el método de Runge-Kutta de 4to orden para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ya que, al ser de orden superior, proporciona mayor precisión sin la necesidad de usar un tamaño de paso (h) pequeño en comparación con el método de Euler *(Nieves et al., 2014).* Además, obtiene valores muy similares al método con series de Taylor y sin tener que calcular derivadas, con el requisito de tener que evaluar la función al menos cuatro veces *(Nieves et al., 2014)*.

A continuación, en la tabla 7.2 se hace una breve clasificación de las ecuaciones diferenciales para cada modelo constitutivo:

Tabla 7.2. Clasificación del sistema de ecuaciones para cada modelo viscoelástico

Modelo	**Clasificación matemática**	**Solución exacta / Método numérico**
Maxwell	Ecuación diferencial ordinaria, primer orden, lineal, no homogénea y de coeficientes constantes.	Sí / Runge-Kutta de 4to Orden
Maxwell Convectivo Superior	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, de primer orden, lineales, no homogéneas, de coeficientes constantes y desacopladas.	Sí / Runge-Kuteta de 4to Orden
Oldroyd-B	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, de primer orden, lineales, no homogéneas, de coeficientes constantes y desacopladas.	Sí / Runge-Kutta de 4to Orden

LPTT	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, de primer orden, no lineales, no homogéneas, de coeficientes constantes y acopladas.	No / Runge-Kuttta de 4to Orden
EPTT	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, de primer orden, lineales, no homogéneas, de coeficientes constantes y acopladas.	No / Runge-Kuttta de 4to Orden
PTT	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, de primer orden, lineales, no homogéneas, de coeficientes constantes y acopladas.	No / Runge-Kuttta de 4to Orden

Posteriormente, se tomó el modelo de PTT como el sistema generalizado de ecuaciones diferenciales de los esfuerzos cortante y normales para introducir en el algoritmo numérico.

Sistema de ecuaciones diferenciales de los esfuerzos cortante y normales de la parte polimérica:

$$\frac{d}{dt}\tau_{p_{xx}} = -\frac{f_\tau}{\lambda_1}\tau_{p_{xx}} + 2\dot{\gamma}_0\tau_{p_{xy}} - \xi\dot{\gamma}_0\tau_{p_{xy}}. \tag{7.21}$$

$$\frac{d}{dt}\tau_{p_{yy}} = -\frac{f_\tau}{\lambda_1}\tau_{p_{yy}} - \xi\dot{\gamma}_0\tau_{p_{xy}}. \tag{7.22}$$

$$\frac{d}{dt}\tau_{pzz} = -\frac{f_\tau}{\lambda_1}\tau_{pzz}. \tag{7.23}$$

$$\frac{d}{dt}\tau_{pxy} = \frac{\eta_{p0}}{\lambda_1}\dot{\gamma}_0 - \frac{1}{2}\xi\dot{\gamma}_0\left(\tau_{pxx} + \tau_{pyy}\right) + \dot{\gamma}_0\tau_{pyy} - \frac{f_\tau}{\lambda_1}\tau_{pxy}. \tag{7.24}$$

Contribución del solvente y esfuerzo cortante total:

$$\tau_{sxy} = \eta_s\dot{\gamma}_0\ ; \quad \tau_{xy} = \tau_{pxy} + \tau_{sxy}. \tag{7.25}$$

Tabla 7.3. Reducción de los modelos viscoelásticos a partir del modelo de PTT

Modelo	**Parámetros**
Maxwell	$\eta_s = 0,$ $\varepsilon = 0,$ $\xi = 0.$
Maxwell Convectivo Superior	$\eta_s = 0,$ $\varepsilon = 0,$ $\xi = 0.$
Oldroyd-B	$\varepsilon = 0,$ $\xi = 0.$
LPTT	$\xi = 0,$ $f_\tau = \left[1 + \frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_0} tr\, \boldsymbol{\tau}\right].$
EPTT	$\xi = 0,$ $f_\tau = exp\, \left[\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_0} tr\, \boldsymbol{\tau}\right].$

7.5 Algoritmo numérico

Para la implementación del algoritmo numérico se recomienda un lenguaje de programación versátil, ya que, debido a la complejidad de los modelos generados, se requiere de una programación modular y estructurada para resolver los sistemas de ecuaciones diferenciales.

El algoritmo numérico se encuentra subdividido en tres etapas secuenciales: tratamiento de datos, solución y post-procesamiento como se observa en la Fig. 7.1:

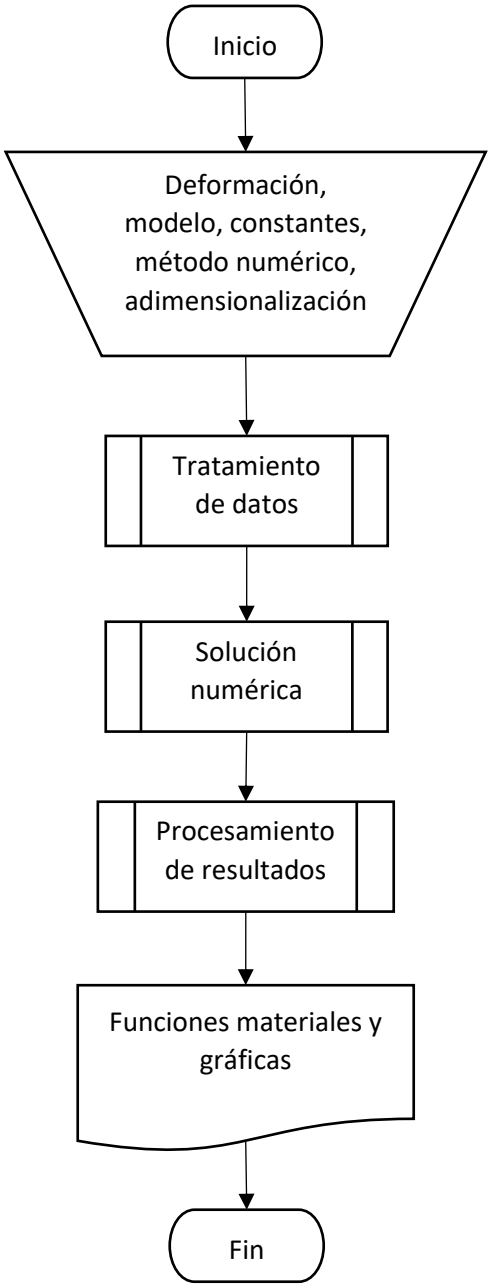


Figura 7.1 Diagrama de flujo de la función principal

Los parámetros que se alimentan a la función principal varían dependiendo del modelo viscoelástico. En la Tabla 7.4 se muestran las entradas para cada modelo:

Tabla 7.4. Entrada de parámetros para cada modelo viscoelástico

Modelo viscoelástico	Parámetros
Maxwell	λ_1 , η_0 , $\dot{\gamma}_0$.
Maxwell Convectivo Superior	λ_1 , η_0 , $\dot{\gamma}_0$.
Oldroyd-B	λ_1 , η_s , η_{p0}, $\dot{\gamma}_0$.
Lineal PTT	λ_1 , η_s , η_{p0}, $\dot{\gamma}_0$, ε.
Exponencial PTT	λ_1 , η_s , η_{p0}, $\dot{\gamma}_0$, ε.
PTT	λ_1 , η_s , η_{p0}, $\dot{\gamma}_0$, ε, ξ.

7.6 Módulo de post-procesamiento

El módulo de post-procesamiento comienza con el cálculo de las condiciones iniciales en estado estacionario. Esto se debe a que es un problema de valor inicial *(Nieves et al., 2014)*. Para el caso de arranque de flujo cortante las condiciones iniciales son conocidas: de acuerdo a la teoría a un tiempo menor o igual a cero, los esfuerzos son nulos porque el fluido se encuentra en reposo *(Morrison et al., 2001)*. Pero en el caso de paro de flujo los esfuerzos no son nulos en estado estacionario debido a que no se parte del reposo, sino de un estado estacionario, a una rapidez de deformación constante *(Morrison et al., 2001).* Es por ello que se implementó un algoritmo numérico generalizado, para calcular las condiciones iniciales para ambos casos.

Posteriormente se brinda la opción de escoger alguna de las dos formas de adimensionalización. En la sección 7.3 se explicó la importancia que tiene adimensionalizar las variables, en este caso las funciones materiales. También cuenta con la opción de no adimensionalizar los valores de las funciones materiales.

Finalmente, se grafican el coeficiente del esfuerzo cortante, el coeficiente de la 1ª diferencia de esfuerzos normales y el coeficiente de la 2ª diferencia de esfuerzos en función del tiempo, y de esta manera poder visualizar el comportamiento viscoelástico del fluido no Newtoniano. Adicionalmente el módulo de post-procesamiento permite guardar un archivo con la resolución numérica de las funciones materiales y facilitar su manipulación en otro software.

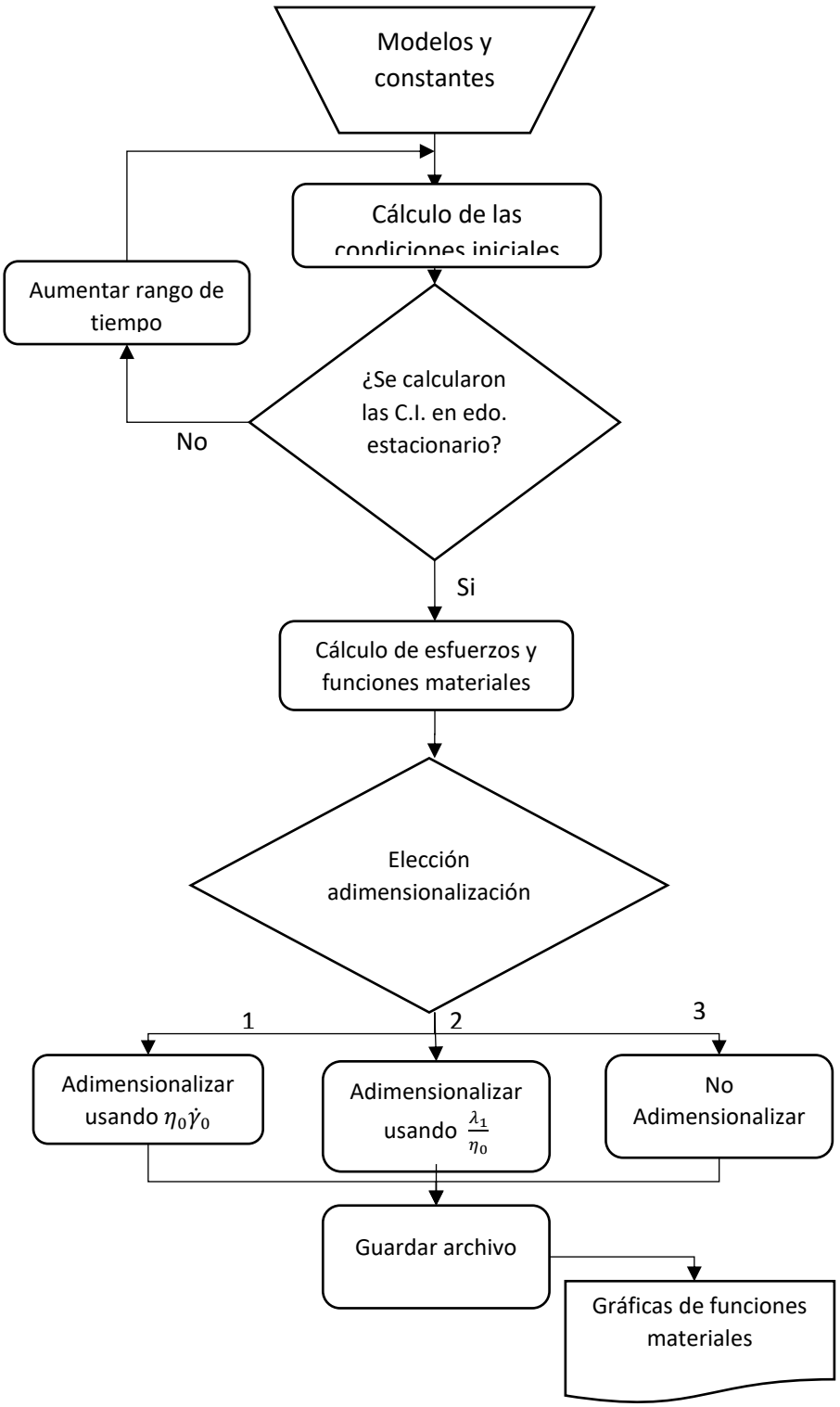


Figura 7.2 Diagrama de Flujo del módulo de post-procesamiento.

8. Resultados y análisis de resultados

Una vez terminado el módulo de post-procesamiento, se procedió a obtener las soluciones analíticas de los modelos de Maxwell, Maxwell Convectivo Superior y Oldroyd-B para obtener expresiones matemáticas que sirvan como punto de comparación para las soluciones numéricas y los cálculos provenientes del módulo de post-procesamiento. Además, se realizaron cálculos de los errores absolutos y relativos entre la solución analítica y numérica; de esta manera se busca cuantificar si la solución numérica cumple con la tolerancia establecida.

Finalmente se realizó un análisis de sensibilidad paramétrica, es decir, se modelaron matemáticamente las funciones materiales ($\eta,\ \Psi_1,\ \Psi_2$), variando la magnitud de los parámetros ($\lambda_1,\ \beta,\ \varepsilon,\ \xi$), para observar los cambios que se presentan en las funciones materiales principalmente en la primera zona Newtoniana y en la zona donde se presenta el adelgazamiento al corte (zona de adelgazamiento).

8.1 Modelos viscoelásticos

Maxwell

Tomando las ecuaciones (A.5 – A.8) del anexo A:

$$\tau_{xx} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{xx} = 0. \qquad (A.5)$$

$$\tau_{yy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{yy} = 0. \qquad (A.6)$$

$$\tau_{zz} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{zz} = 0. \qquad (A.7)$$

$$\tau_{xy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{xy} = \eta_0\dot{\gamma}_0. \qquad (A.8)$$

Analizando las ecuaciones del modelo de Maxwell, se observa que la ecuación (A.8), que pertenece al esfuerzo cortante, es la única de la que se puede obtener una solución exacta. Como resultado, se obtiene una función linealmente dependiente del esfuerzo cortante con respecto a la rapidez de deformación.

Para el caso de las demás ecuaciones, correspondientes a los esfuerzos normales, al resolverlas se concluye que el modelo de Maxwell tiene como limitante la falta de predicción de esfuerzos normales diferentes de cero.

Obteniendo las soluciones analíticas en arranque (A.8.2) y paro (A.8.4) de flujo cortante transitorio respectivamente del esfuerzo cortante del Anexo A:

$$\tau_{xy} = \eta_0\dot{\gamma}_0\left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_1}}\right). \qquad (A.8.2)$$

$$\tau_{xy} = \eta_0 \dot{\gamma}_0 * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.8.4)$$

En las ecuaciones anteriores, haciendo un análisis, al aumentar la magnitud del tiempo de relajación (λ_1); la magnitud del esfuerzo cortante en estado transitorio disminuye, por lo que requiere de un aumento de lapso para poder alcanzar el estado estacionario.

Maxwell Convectivo Superior

Tomando las ecuaciones (A.11 – A.14) del anexo A:

$$\tau_{xx} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{xx} - 2\tau_{xy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 = 0. \qquad (A.11)$$

$$\tau_{yy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{yy} = 0. \qquad (A.12)$$

$$\tau_{zz} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{zz} = 0. \qquad (A.13)$$

$$\tau_{xy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{xy} - \tau_{yy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 = \eta_0\dot{\gamma}_0. \qquad (A.14)$$

Para este modelo, la ecuación correspondiente al esfuerzo cortante (A.14), se reduce a la que se obtiene en el modelo de Maxwell. En el caso de la ecuación (A.11) que se refiere al esfuerzo normal τ_{xx}, se logra llegar a una expresión matemática la cual reporta un resultado diferente de cero; esto se debe al cambio de la derivada Euleriana por la derivada convectiva superior.

Obteniendo las soluciones analíticas en arranque y paro de flujo cortante transitorio de la primera diferencia de esfuerzos normales (N_1) respectivamente, del Anexo A:

$$N_1 = \tau_{xx} = 2\eta_0 {\dot{\gamma}_0}^2 \lambda_1 \left[1 - e^{-\frac{t}{\lambda_1}}\left(1 + \frac{t}{\lambda_1}\right)\right]. \qquad (A.11.2)$$

$$N_1 = \tau_{xx} = 2\eta_0 {\dot{\gamma}_0}^2 \lambda_1 * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.11.4)$$

De manera análoga al caso del esfuerzo cortante para el modelo de Maxwell, al aumentar la magnitud del tiempo de relajación (λ_1), la magnitud de N_1 en estado transitorio disminuye y requiere de mayor tiempo para alcanzar el estado estacionario. Cabe señalar que, a diferencia del esfuerzo cortante, N_1 tiene una dependencia cuadrática con respecto a la rapidez de deformación y por eso puede alcanzar valores mayores en comparación con el esfuerzo cortante *(Barnes et al.,1989).*

Oldroyd-B

Tomando las ecuaciones (A.21 – A.24) del anexo A:

$$\tau_{pxx} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pxx} - 2\tau_{pxy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 = 0. \qquad (A.21)$$

$$\tau_{pyy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pyy} = 0. \qquad (A.22)$$

$$\tau_{pzz} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pzz} = 0. \qquad (A.23)$$

$$\tau_{pxy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pxy} - \tau_{pyy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 = \eta_{p0}\dot{\gamma}_0. \qquad (A.24)$$

$$\tau_{sxy} = \eta_s\dot{\gamma}_0. \qquad (A.25)$$

Se obtienen las soluciones analíticas en arranque y paro de flujo cortante transitorio del esfuerzo cortante (τ_{xy}) y la primera diferencia de esfuerzos normales (N_1) del Anexo A:

Arranque de flujo cortante transitorio:

$$\tau_{xy} = \eta_0\dot{\gamma}_0\left[1 - e^{-\frac{t}{\lambda_1}}(1-\beta)\right]. \qquad (A.28)$$

$$N_1 = 2\eta_0{\dot{\gamma}_0}^2\left\{1 - \beta - e^{-\frac{t}{\lambda_1}}\left[1 - \beta + \frac{t}{\lambda_1}(1-\beta)\right]\right\}. \qquad (A.30)$$

Paro de flujo cortante transitorio:

$$\tau_{xy} = \tau_{pxy} = \eta_0\dot{\gamma}_0(1-\beta) * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.32)$$

$$N_1 = 2\,\eta_0\dot{\gamma}_0^2\lambda_1(1-\beta) * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.34)$$

Se observa que el sistema de ecuaciones para este modelo es similar al modelo de Maxwell Convectivo Superior, con la distinción de que aparece un nuevo término denominado fracción del solvente (β), lo cual se debe a que el tensor de esfuerzos se divide en dos contribuciones: la primera hace referencia a la contribución de la parte viscoelástica de un fluido (τ_p) y la segunda se refiere a la contribución de la parte del soluto el cual consideramos “puramente” Newtoniano (τ_s).

Analizando las soluciones analíticas, se aprecia que a medida que aumentamos la magnitud de (β), aumenta la magnitud del esfuerzo cortante y de la primera diferencia de esfuerzos normales, lo que ocasiona que ambos esfuerzos alcancen el estado

estacionario en un menor tiempo. Sin embargo, visualizamos que el parámetro (λ_1) se encuentra dentro de una función exponencial, por lo que tendrá un mayor impacto en el comportamiento de los esfuerzos al variar la magnitud de dicho parámetro en comparación con (β).

LPTT y EPTT

Tomando las ecuaciones (A.37 – A.41) del anexo A:

$$f_T \tau_{pxx} + \lambda_1 \frac{d}{dt} \tau_{pxx} - 2\tau_{pxy} \lambda_1 \dot{\gamma}_0 = 0. \qquad (A.37)$$

$$f_T \tau_{pyy} + \lambda_1 \frac{d}{dt} \tau_{pyy} = 0. \qquad (A.38)$$

$$f_T \tau_{pzz} + \lambda_1 \frac{d}{dt} \tau_{pzz} = 0. \qquad (A.39)$$

$$f_T \tau_{pxy} + \lambda_1 \frac{d}{dt} \tau_{pxy} - \tau_{pyy} \lambda_1 \dot{\gamma}_0 = \eta_{p0} \dot{\gamma}_0. \qquad (A.40)$$

$$\tau_{sxy} = \eta_s \dot{\gamma}_0. \qquad (A.41)$$

Donde el parámetro de estructura interna está definido de la siguiente forma para LPTT y EPTT respectivamente:

$$f_T = \left[1 + \frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_0 (1-\beta)} tr(\boldsymbol{\tau}_p)\right]; \quad tr(\boldsymbol{\tau}_p) = \tau_{pxx} + \tau_{pyy} + \tau_{pzz}. \qquad (A.35)$$

$$f_T = \exp\left[\frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_0 (1-\beta)} tr(\boldsymbol{\tau}_p)\right]; \quad tr(\boldsymbol{\tau}_p) = \tau_{pxx} + \tau_{pyy} + \tau_{pzz}. \qquad (A.36)$$

Los modelos de LPTT y EPTT se diferencian de los modelos anteriores ya que aparece un nuevo término denominado parámetro de extensibilidad (ε) implícitamente en el parámetro de estructura interna. No se puede desacoplar el sistema de ecuaciones diferenciales a partir de estos modelos, debido a que dentro del parámetro de estructura interna se encuentra el término de la traza del tensor de esfuerzos ($\boldsymbol{\tau}_p$) y este a su vez depende de la suma de los esfuerzos normales. Es por ello que se debe de resolver de manera simultánea el sistema de ecuaciones a través de un método numérico, el cual se detalló en el apartado de metodología.

PTT

$$f_T\tau_{pxx} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pxx} - 2\tau_{pxy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 + \xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy} = 0. \qquad (A.48)$$

$$f_T\tau_{pyy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pyy} + \xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy} = 0. \qquad (A.49)$$

$$f_T\tau_{pzz} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pzz} = 0. \qquad (A.50)$$

$$f_T\tau_{pxy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pxy} - \tau_{pyy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 + \frac{1}{2}\xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\left(\tau_{pxx} + \tau_{pyy}\right) = \eta_{p0}\dot{\gamma}_0. \qquad (A.51)$$

$$\tau_{sxy} = \eta_s\dot{\gamma}_0. \qquad (A.52)$$

El parámetro de estructura interna está definido de la misma forma que en el modelo de EPTT (ecuación (A.36)).

En el modelo de PTT aparece un nuevo parámetro denominado como el parámetro de movimiento no afín (ξ). Este término se implementó para mejorar el modelado de los esfuerzos normales y cortante para el caso específico de soluciones poliméricas diluidas. Dentro del sistema de ecuaciones diferenciales, este nuevo parámetro ocasiona que el esfuerzo normal (τ_{pyy}) adquiera valores diferentes de cero, por lo que este modelo es capaz de modelar la segunda diferencia de esfuerzos normales (N_2) *(Morrison et al., 2001).*

8.2 Solución numérica de los modelos viscoelásticos

8.2.1 Pruebas de consistencia

Para corroborar que las soluciones numéricas obtenidas del módulo de post-procesamiento se aproximen a las soluciones analíticas, es necesario realizar pruebas de consistencia. En la Figura 8.1 se graficaron las soluciones analíticas y numéricas de los coeficientes de crecimiento del esfuerzo cortante (η^+) y de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^+) para el modelo de Maxwell convectivo superior. Se observa que ambas soluciones se empalman para ambos coeficientes. Sin embargo, es necesario cuantificar qué tan próximas son las soluciones numéricas, por lo que se calculó el error absoluto y relativo.

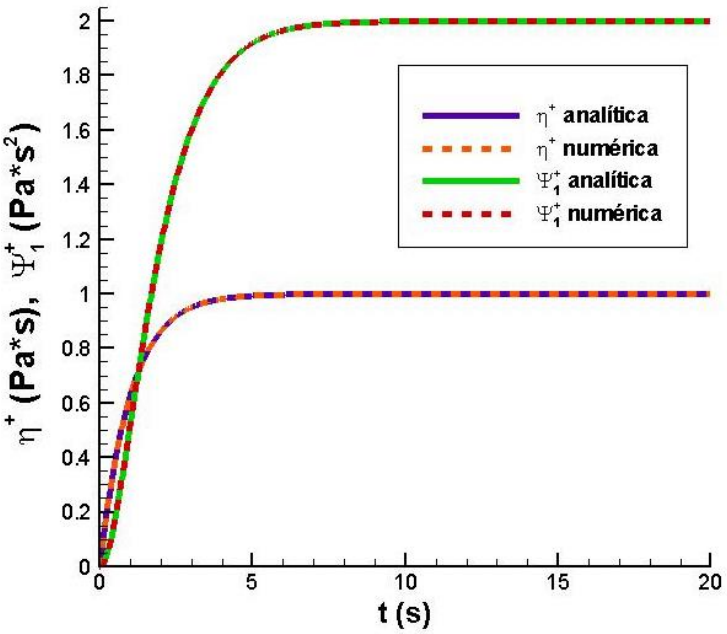


Figura 8.1. Comparación entre solución numérica y analítica para los coeficientes de crecimiento del esfuerzo cortante (η^+) *y de la primera diferencia de esfuerzos normales* (Ψ_1^+) *para Maxwell Convectivo Superior (MCS);* $\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 0.1\ s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\ s$.

Por lo general, interesa más el error absoluto que el relativo, pero, cuando el valor exacto de una cantidad es "muy pequeño" o "muy grande", los errores relativos son más significativos *(Nieves et al., 2014)*. En la Figura 8.2 se grafican los errores absolutos y relativos de los coeficientes de crecimiento (η^+, Ψ_1^+). Para el cálculo del error absoluto se fijó una tolerancia 10^{-6}; en el caso de los coeficientes de crecimiento (η^+, Ψ_1^+) el orden de magnitud de sus errores absolutos ronda 10^{-9}, por lo que se cumple la tolerancia establecida.

Por su parte, se fijó una tolerancia de 10^{-4} % para el error relativo; se observa que para el coeficiente de crecimiento (Ψ_1^+) se encuentra en un rango de 10^{-5} %, mientras que para el coeficiente de crecimiento (η^+) su rango es de 10^{-8} %. En conclusión, ambos errores cumplen con la tolerancia establecida, por lo que los resultados obtenidos del algoritmo numérico son aceptables.

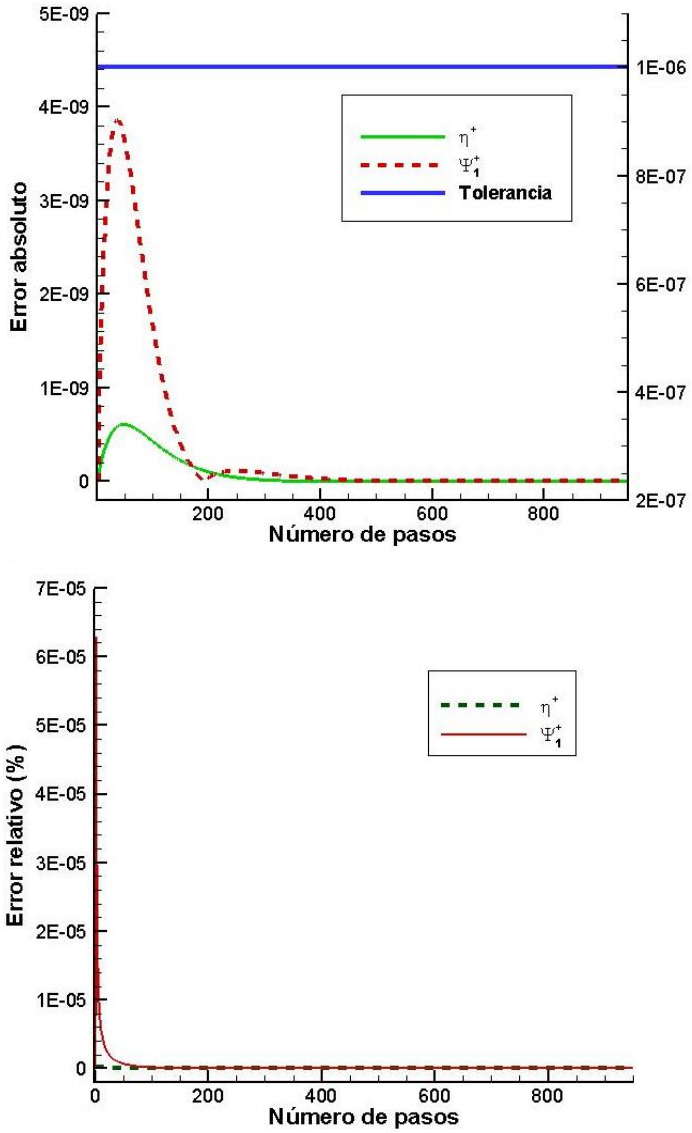


Figura 8.2. Error absoluto y relativo entre la solución analítica y numérica para los coeficientes de crecimiento (η^+, Ψ_1^+) *para Maxwell Convectivo Superior (MCS).*

8.3 Análisis de sensibilidad paramétrica sobre los esfuerzos

Para observar la influencia de la rapidez de deformación sobre la viscosidad, en la Figura 8.3 se graficó el coeficiente de viscosidad adimensional a diferentes valores del número de Weissenberg (Wi). Se puede observar que para los modelos de Maxwell convectivo superior y Oldroyd-B el valor de la viscosidad se mantiene constante, lo que revela que dichos modelos no pueden describir la dependencia de la viscosidad con respecto a la rapidez de deformación, por eso predicen un comportamiento de un fluido Newtoniano a cualquier valor de rapidez de deformación y en estado estacionario *(Bird et al., 1987; Barnes et al., 1989).*

Por su parte al utilizar los modelos LPTT, EPTT y PTT, se observa que la viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de corte; a este tipo de comportamiento se le denomina adelgazamiento al corte *(Barnes et al., 1989)*. Este tipo de curvas indican que, en el límite de muy bajas rapideces de corte la viscosidad es constante, mientras que en el límite de altas rapideces de corte la viscosidad vuelve a ser constante, pero a un nivel más bajo. Estas regiones donde la viscosidad se mantiene constante se les conoce como regiones o zonas Newtonianas superior e inferior *(Barnes et al., 1989)*.

Debido a los resultados anteriores, para realizar el análisis de sensibilidad se decidió utilizar dos magnitudes distintas para el número de Weissenberg (Wi): el primero con una magnitud de 10^{-2} , donde se encuentra la primera región Newtoniana, y el segundo con un valor de 2, donde se observa el adelgazamiento al corte.

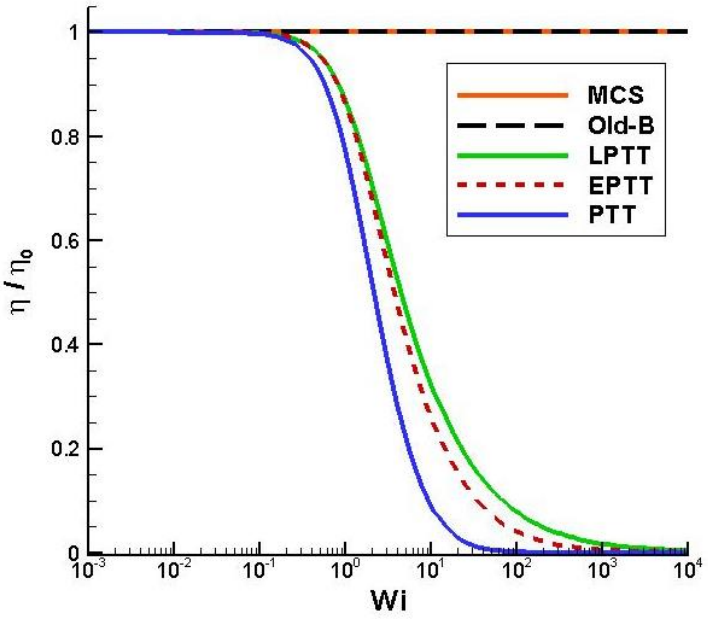


Figura 8.3. Coeficiente de viscosidad adimensional contra Weissenberg (Wi) para los modelos Maxwell convectivo superior (MCS), Oldroyd-B, LPTT, EPTT y PTT; $\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\lambda_1 = 1\ s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = 0.1$, $\xi = 0.1$.

Análisis de sensibilidad respecto a $\boldsymbol{\lambda_1}$

Para el análisis de sensibilidad del parámetro λ_1 se tomó el siguiente rango de valores $[0.1, 1, 5]$. Se observó que en ambas zonas (1ª zona Newtoniana y zona de adelgazamiento) se seguía la misma tendencia, por lo que se optó por mostrar las gráficas asociadas a cálculos con una rapidez de corte que se encuentra dentro de la zona de adelgazamiento.

En la Figura 8.4, se graficaron los coeficientes de crecimiento y de decaimiento del esfuerzo cortante (η^+, η^-), variando la magnitud del tiempo de relajamiento (λ_1). La primera gráfica es del coeficiente (η^+), en donde se aprecia que cuando la magnitud del

parámetro λ_1 aumenta, el coeficiente η^+ requiere de más tiempo para alcanzar el estado estacionario. Desde un punto de vista físico, a valores bajos de λ_1, el fluido viscoelástico experimentará la rapidez de deformación de manera casi instantánea, asemejándose al comportamiento de un fluido Newtoniano; a medida que incrementa la magnitud del parámetro λ_1, el fluido tarda más en experimentar la rapidez de deformación ejercida en él *(Barnes et al., 1989; Bird et al., 1987)*.

Además, se observa que en el caso de los modelos de Phan-Thien-Tanner (LPTT, EPTT y PTT) llegaron al estado estacionario a valores diferentes del coeficiente (η^+). Esto se debe a que los modelos de Maxwell convectivo superior y Oldroyd-B siempre modelan un comportamiento lineal a diferentes valores de rapidez de deformación o del número de Weissenberg (Wi) en estado estacionario *(Barnes et al., 1989)*. En cambio, los modelos LPTT, EPTT y PTT tienen la capacidad de modelar un comportamiento no lineal, como es el comportamiento adelgazante al corte *(Bird et al., 1987)* y en la gráfica se aprecia que a medida que se acerca al régimen no lineal, es decir, a valores relativamente más grandes de λ_1 y de Wi, la respuesta del coeficiente (η^+) cambia considerablemente.

La segunda gráfica corresponde al coeficiente (η^-); de manera análoga se observa que al aumentar el valor del parámetro λ_1, se requiere de un mayor tiempo para alcanzar el estado estacionario (en reposo total). A valores bajos de λ_1, el fluido viscoelástico experimentará el cese de la rapidez de deformación ejercida de manera instantánea, similar a un fluido Newtoniano, y a medida que este incremente le tomará más tiempo al fluido “relajarse” *(Bird et al, 1987).* También se observa que los modelos LPTT, EPTT y PTT parten de un estado estacionario diferente al de los modelos de Maxwell convectivo superior y Oldroyd-B, lo cual se debe a la capacidad de modelar comportamientos viscoelásticos en régimen lineal y no lineal que tiene cada ecuación constitutiva, como se explicó anteriormente *(Barnes et al., 1989)*.

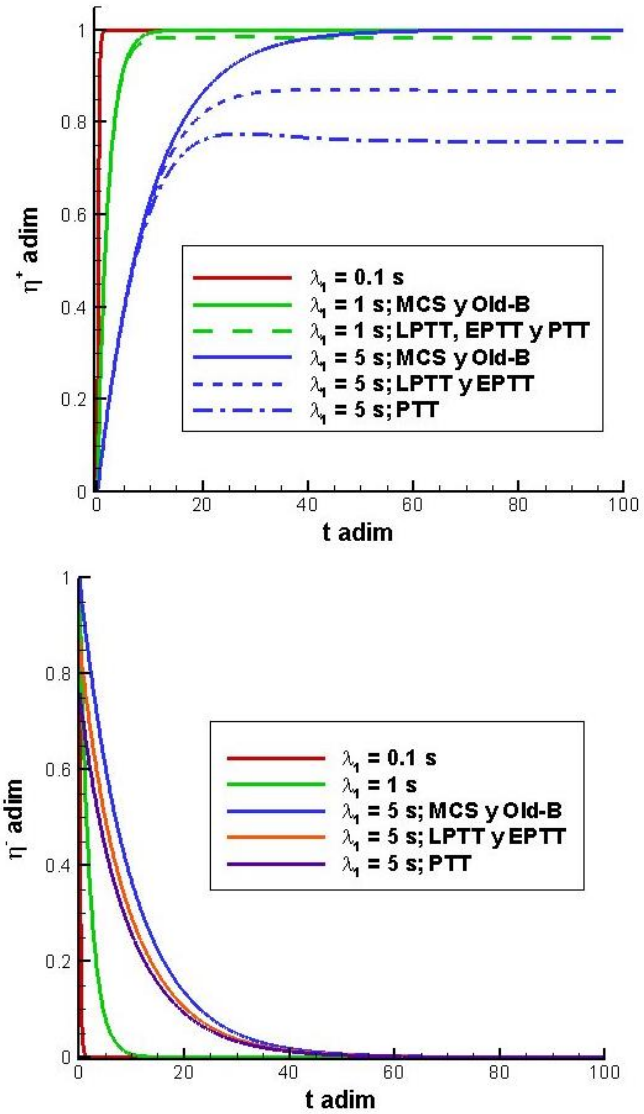


Figura 8.4. Arriba: Coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante (η^{+})*. Abajo: Coeficiente de decaimiento del esfuerzo cortante* (η^{-})*; para los modelos Maxwell convectivo superior (MCS), Oldroyd-B, LPTT, EPTT y PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte;* $\eta_0 = 1\ Pa * s$ *,* $\dot{\gamma}_0 = 2\ s^{-1}$*,* $\lambda_1 = [0.1, 1, 5]\ s$*,* $\beta = \frac{1}{10}, \varepsilon = 0.001$ *,* $\xi = 0.001$*,* $\eta^{+,-} adim = \frac{\eta^{+,-}}{\eta_0}$*,* $t\ adim = t * \dot{\gamma}_0$*.*

En la Figura 8.5, se graficaron los coeficientes de crecimiento y de decaimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^{+}, Ψ_1^{-}). Se observa que a medida que se incrementan los valores del parámetro λ_1, aumenta la magnitud del coeficiente (Ψ_1^{+}) y el tiempo para alcanzar el estado estacionario. Esto ocurre ya que, a valores pequeños de λ_1, se asemeja más a un comportamiento de un fluido no Newtoniano y una de las características de este tipo de fluidos es que sus esfuerzos normales son iguales a cero *(Barnes et al., 1989; Bird et al., 1987);* por eso cuando $\lambda_1 = 0.1$, el coeficiente (Ψ_1^{+}) tiene

valores relativamente pequeños, casi imperceptibles y a medida que incrementamos el valor de dicho parámetro, aumenta significativamente la magnitud de Ψ_1^+. De manera similar al coeficiente η^+, los modelos de LPTT, EPTT y PTT alcanzan diferentes estados estacionarios en el coeficiente Ψ_1^+ debido a su capacidad de modelado que se mencionó anteriormente. Para el caso del coeficiente de decaimiento Ψ_1^-, se observa que al incrementar el valor del parámetro λ_1, requiere de más tiempo para alcanzar el estado en reposo ya que parten de un coeficiente Ψ_1^+ con una magnitud relativamente alta. Además, se observa que los modelos LPTT, EPTT y PTT parten de diferentes estados estacionarios.

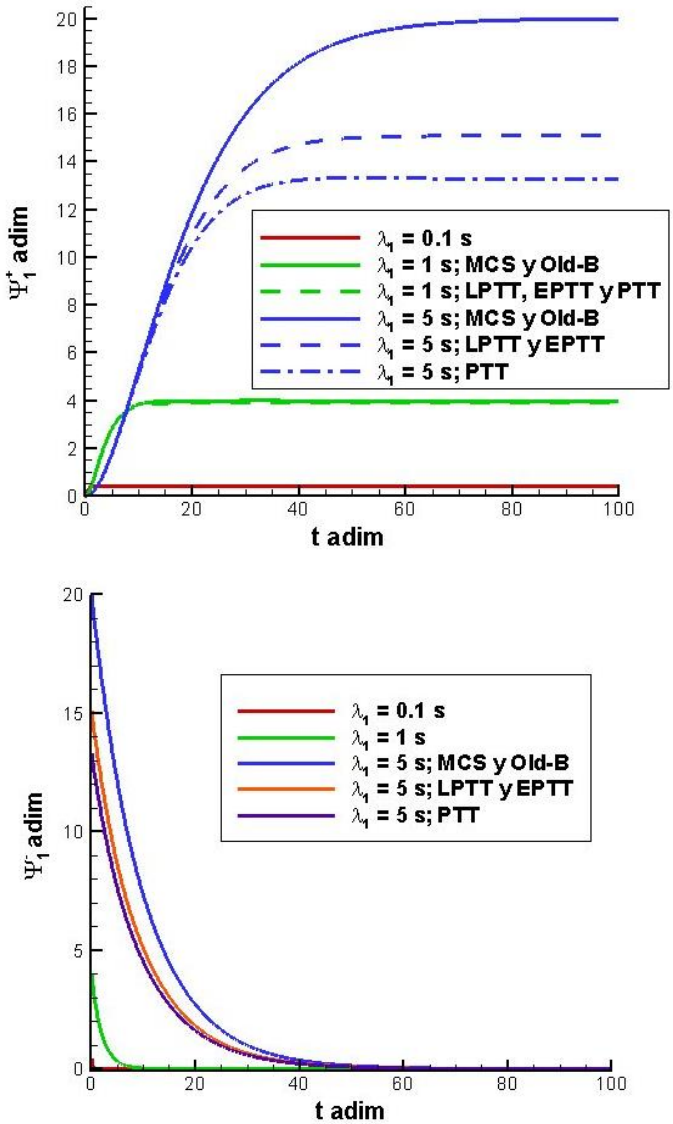


Figura 8.5. Arriba: Coeficiente de crecimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^+) *l. Abajo: Coeficiente de decaimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales* (Ψ_1^-) *l para los modelos Maxwell convectivo superior (MCS), Oldroyd-B, LPTT,*

EPTT y PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte. $\eta_0 = 1\,Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\,s^{-1}$, $\lambda_1 = [0.1, 1, 5]s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = 0.001$, $\xi = 0.001$, $\Psi_1^{+,-} adim = \frac{\Psi_1^{+,-}\dot{\gamma}_0}{\eta_0}$,
$t\ adim = t * \dot{\gamma}_0$.

En la Figura 8.6, se graficaron los coeficientes de crecimiento y de decaimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales (Ψ_2^+, Ψ_2^-) para el modelo de PTT. Se observa que al aumentar λ_1, aumenta la magnitud del coeficiente (Ψ_2^+) y disminuye para el coeficiente (Ψ_2^-), con la particularidad de que este coeficiente adquiere valores cercanos a cero y crece en sentido opuesto a las otras funciones materiales, por eso el cambio de signo *(Barnes et al., 1989).* Además, el orden de magnitud es de 10^{-3} y por lo general se desprecia este coeficiente.

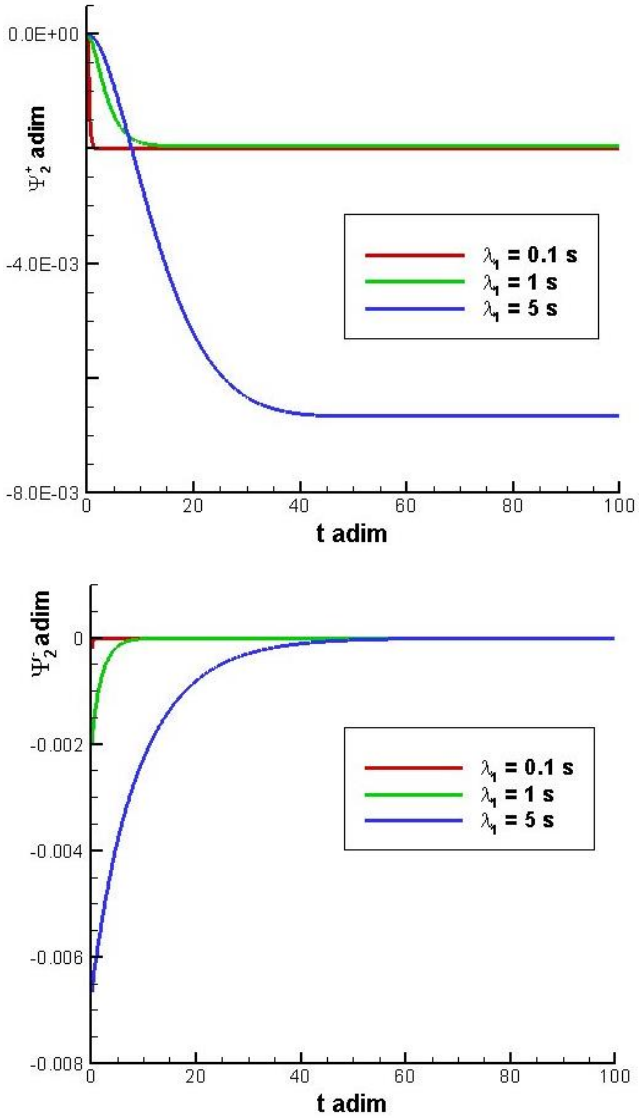


Figura 8.6. Arriba: Coeficiente de crecimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales (Ψ_2^+) *. Abajo: Coeficiente de decaimiento de la segunda diferencia de esfuerzos*

normales (Ψ_2^-) *para los modelos Maxwell convectivo superior (MCS), Oldroyd-B, LPTT, EPTT y PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte.* $\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\ s^{-1}$, $\lambda_1 = [0.1, 1, 5]s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = 0.001$, $\xi = 0.001$, $\Psi_2^{+,-}\mathrm{adim} = \frac{\Psi_2^{+,-}\dot{\gamma}_0}{\eta_0}$,
$\mathrm{t\ adim} = \mathrm{t} * \dot{\gamma}_0$.

8.3.1 Análisis de Sensibilidad respecto a $\boldsymbol{\beta}$

Para el análisis de sensibilidad del parámetro β, se tomó el siguiente rango de valores: $[0.1, 0.5, 0.9]$. Al modelar las funciones materiales, se notó que seguían la misma tendencia, bajo una rapidez de deformación asociada a la 1ª zona Newtoniana en estado estacionario como a una rapidez de deformación asociada en la zona adelgazante al corte, por lo que se decidió solo mostrar las gráficas de la zona adelgazante al corte.

En la Figura 8.7, se graficaron los coeficientes de crecimiento y de decaimiento del esfuerzo cortante (η^+, η^-). Para el caso del coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante (η^+), se observa que a medida que aumenta el valor de la fracción de la viscosidad del solvente (β), se aprecia un incremento repentino en el coeficiente (η^+) en el tiempo inicial de la prueba reométrica $(t = 0)$; después crece de manera monótona hasta alcanzar el estado estacionario *(Bird et al., 1987)*. Esto se debe a la contribución de la parte del solvente, el cual está siendo considerado Newtoniano, por lo que genera una contribución adicional al esfuerzo cortante al momento de aplicar una deformación cortante escalonada de manera instantánea en el fluido *(Bird et al., 1987; Morrison et al., 2001)*.

En el caso del coeficiente de decaimiento del esfuerzo cortante (η^-) se observa que a medida que la magnitud del parámetro (β) aumenta, hay una caída repentina del coeficiente (η^-) al momento de cesar la rapidez de deformación en la placa superior de la prueba reométrica, después decrece monótonamente hasta llegar al estado en reposo *(Bird et al., 1987; Morrison et al., 2001)*. Esto ocurre ya que, la contribución del solvente "puramente" Newtoniano en el esfuerzo cortante se relaja casi de manera instantánea al momento de quitar la deformación del fluido *(Bird et al., 1987)*.

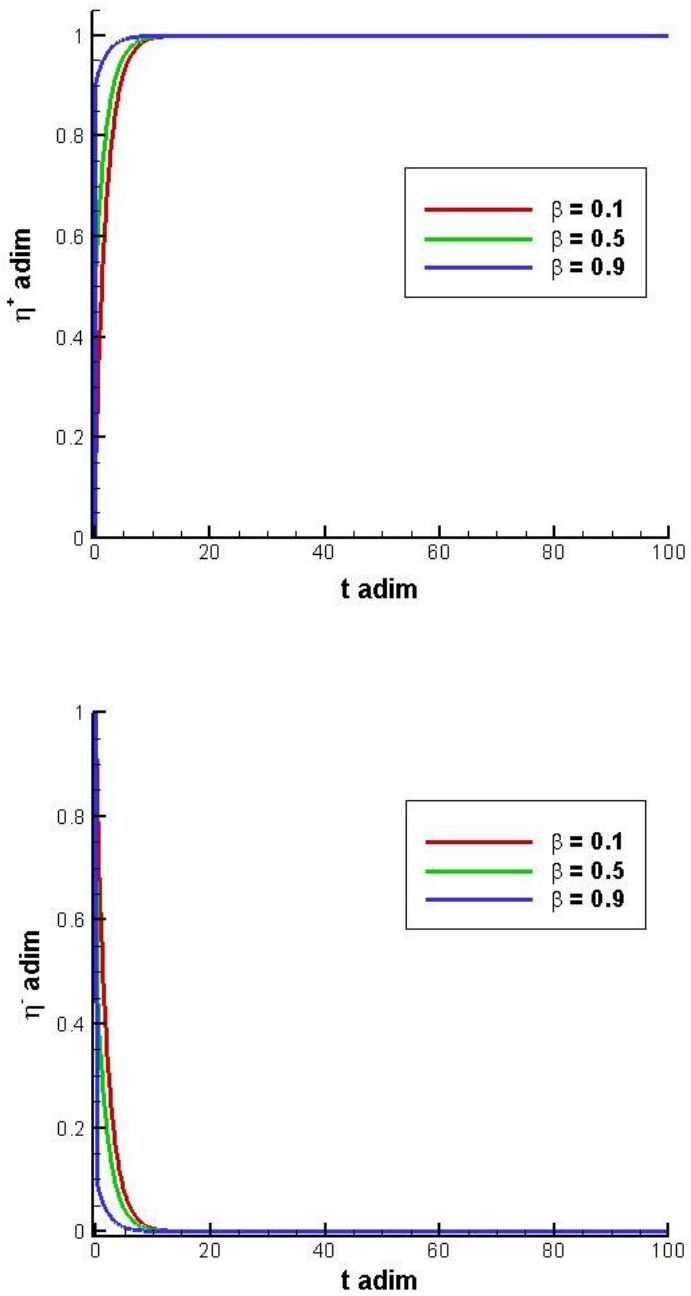


Figura 8.7. Arriba: Coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante (η^{+}). Abajo: Coeficiente de decaimiento del esfuerzo cortante (η^{-}) para los modelos Maxwell convectivo superior (MCS), Oldroyd-B, LPTT, EPTT y PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte. $\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\ s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\ s$, $\beta = \left[\frac{1}{10}, \frac{1}{2}, \frac{9}{10}\right]$, $\varepsilon = 0.001$, $\xi = 0.001$, $\eta^{+,-} adim = \dfrac{\eta^{+,-}}{\eta_0}$, $t\ adim = t * \dot{\gamma}_0$.

En la Figura 8.8 se graficaron los coeficientes de crecimiento y decaimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^{+}, Ψ_1^{-}). Se observa que para el coeficiente Ψ_1^{+}, disminuye su magnitud a medida que se incrementa el valor de β. Esto se debe a que la

contribución del solvente “puramente” viscoso, es mayor que la contribución viscoelástica, por lo que su comportamiento se asemejará al de un fluido Newtoniano y por ende disminuirá el valor de la primera diferencia de esfuerzos normales (N_1). Además, en el caso de los modelos de LPTT, EPTT y PTT, se logra apreciar una ligera diferencia al alcanzar el estado estacionario, a medida que aumenta β, esto ocurre debido a la variación del valor del parámetro de estructura interna (f_τ) y del parámetro de movimiento no afín (ξ). Para el caso del coeficiente Ψ_1^- sigue la misma tendencia, es decir, al incrementar β el coeficiente Ψ_1^- disminuye su magnitud y alcanza más rápido el estado estacionario.

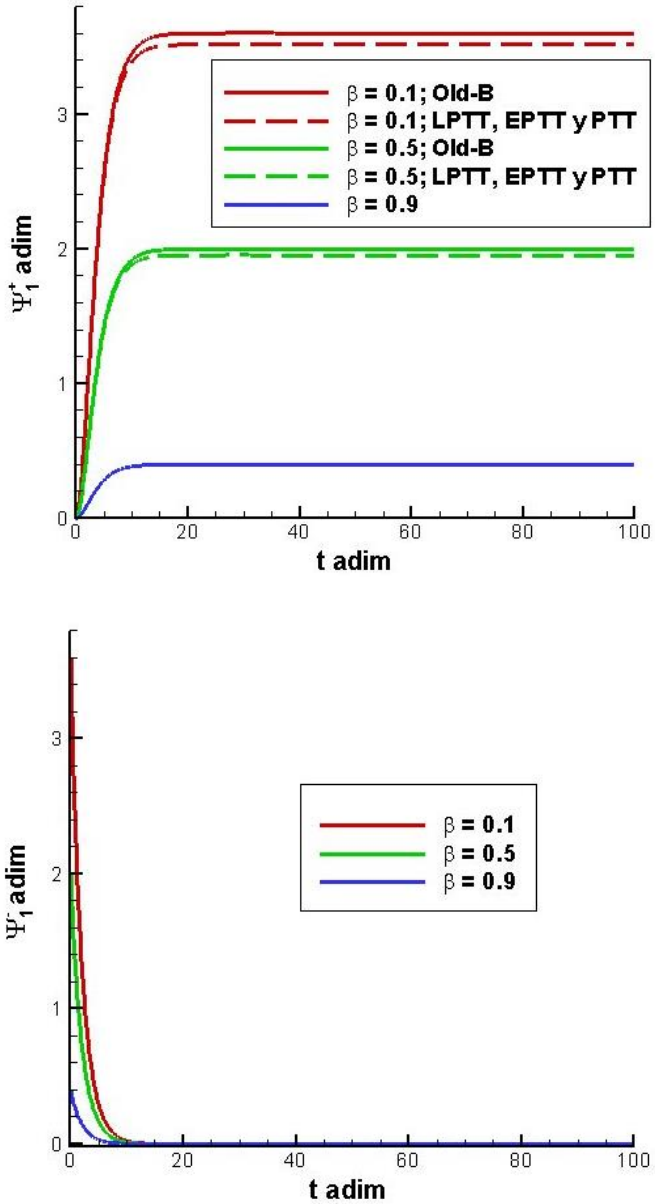
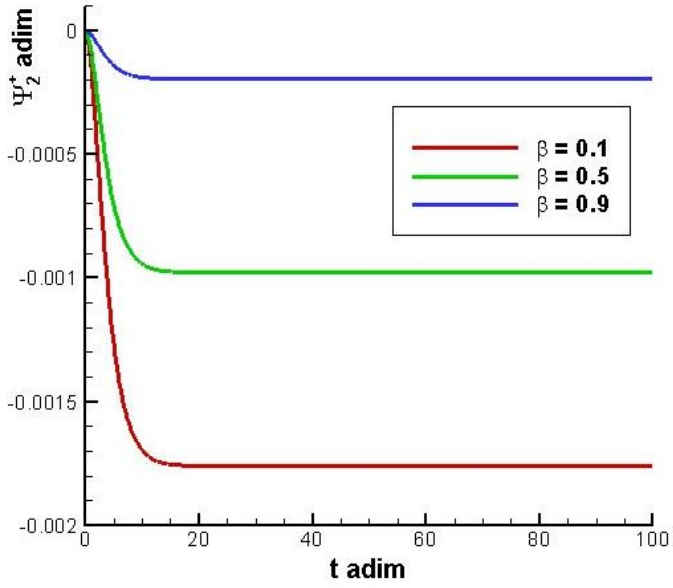


Figura 8.8. Arriba: Coeficiente de crecimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^+). Abajo: Coeficiente de decaimiento de la primera diferencia de esfuerzos

normales (Ψ_1^-) para los modelos Maxwell convectivo superior (MCS), Oldroyd-B, LPTT, EPTT y PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte. $\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\ s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\ s$, $\beta = \left[\frac{1}{10}, \frac{1}{2}, \frac{9}{10}\right]$, $\varepsilon = 0.001$, $\xi = 0.001$,
$\Psi_1^{+,-} adim = \dfrac{\Psi_1^{+,-}\dot{\gamma}_0}{\eta_0}, t\ adim = t * \dot{\gamma}_0.$

En la Figura 8.9 se graficaron los coeficientes de crecimiento y decaimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales (Ψ_2^+, Ψ_2^-). En el caso del coeficiente de crecimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales (Ψ_2^+) se observa que al aumentar el valor de β la magnitud de (Ψ_2^+) disminuye, esto se debe a la contribución del solvente ya que, al ser considerado como un fluido Newtoniano, estos no experimentan esfuerzos normales, sin embargo, no desaparecen por completo debido a la contribución polimérica *(Bird et al., 1987)*. En el caso de (Ψ_2^-) cuando se incrementa el valor de β su magnitud disminuye, esto ocurre por la misma razón antes mencionada, al aumentar la contribución del solvente Newtoniano; disminuyen los esfuerzos normales del fluido *(Bird et al., 1987)*. Adicionalmente, los órdenes de magnitud de los coeficientes (Ψ_2^+, Ψ_2^-) son pequeños en comparación con los coeficientes de (η^+, η^-) y de (Ψ_1^+, Ψ_1^-), por lo que generalmente no son tomado en cuenta al momento de caracterizar un fluido viscoelástico *(Barnes et al., 1989).*



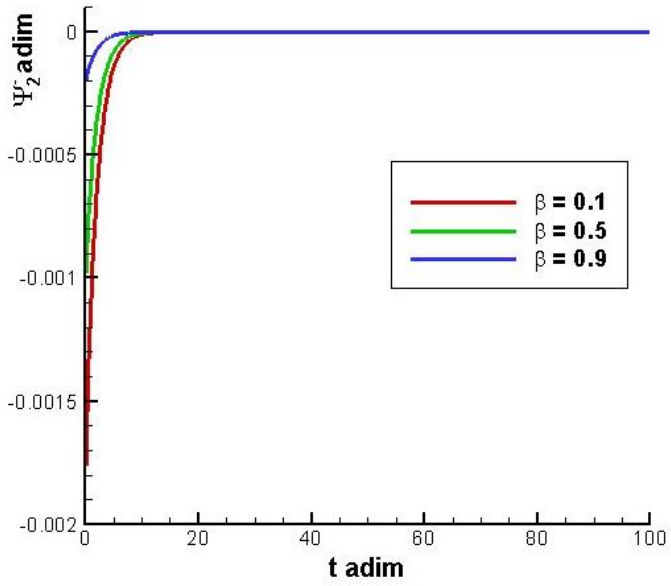


Figura 8.9. Arriba: Coeficiente de crecimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_2^+)*. Abajo: Coeficiente de decaimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales* (Ψ_2^-) *para los modelos Maxwell convectivo superior (MCS), Oldroyd-B, LPTT, EPTT y PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte.* $\eta_0 = 1\,Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\,s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\,s$, $\beta = \left[\frac{1}{10}, \frac{1}{2}, \frac{9}{10}\right]$, $\varepsilon = 0.001$, $\xi = 0.001$, $\Psi_2^{+,-} adim = \frac{\Psi_2^{+,-}\dot{\gamma}_0}{\eta_0}, t\ adim = t * \dot{\gamma}_0$.

8.3.2 Análisis de sensibilidad respecto a $\boldsymbol{\varepsilon}$

Para el análisis del parámetro de extensibilidad se calcularon las funciones materiales para dos valores del parámetro de extensibilidad, $\varepsilon = [0.02,\ 0.25]$. Como primer caso, en la Figura 8.10, se graficó el coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante (η^+), bajo una rapidez de deformación asociada a la 1ª zona Newtoniana en estado estacionario. Se observa que, a valores bajos de rapidez de deformación, con la cual se define el número de Weissenberg (Wi), no cambia el comportamiento lineal del coeficiente η^+ aún variando la magnitud del parámetro ε. Desde un punto de vista físico esto sucede ya que, al utilizar una rapidez de deformación relativamente baja, el fluido va deformándose lentamente, por lo que el parámetro de extensibilidad a estas condiciones no tiene influencia en el comportamiento de los coeficientes *(Ferrás et al., 2019; Shogin, 2020)*. Debido a lo anterior se optó por solo mostrar el comportamiento de las funciones materiales en la zona de adelgazamiento.

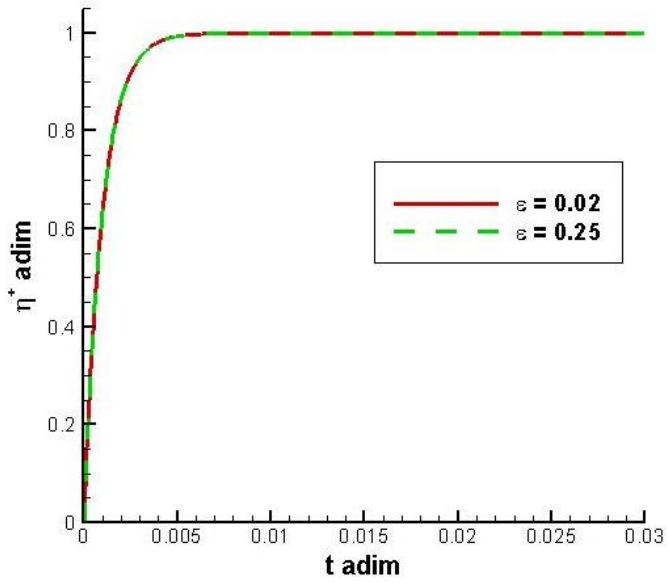


Figura 8.10 Coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante (η^+) *en la 1a zona Newtoniana para los modelos LPTT, EPTT y PTT.* $\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 10^{-2}\ s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\ s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = [0.02, 0.25]$, $\xi = 0.001$

$\eta^+ adim = \dfrac{\eta^+}{\eta_0}, t\ adim = t * \dot{\gamma}_0.$

Al pasar a la zona adelgazante al corte, se observan en las Figuras 8.11 y 8.12 los coeficientes de crecimiento (η^+, η^-) y decaimiento del esfuerzo cortante y de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^+, Ψ_1^-) respectivamente. Se aprecia que al aumentar el valor del parámetro ε, disminuye la magnitud del coeficiente η^+ y que alcanza el estado estacionario en un menor tiempo. Además, se aprecia un máximo en la gráfica cuando $\varepsilon = 0.25$. Esto se debe a que entre más grande sea el parámetro ε, la estructura del fluido viscoelástico deja de ser rígida y cambia con la deformación ejercida *(Bird et al., 1989).* Por lo que hay un reacomodo, en el caso de polímeros fundidos, una vez realizado el reacomodo de las cadenas poliméricas, el fluido alcanza el estado estacionario *(Ferrás et al., 2019; Shogin,2020)*.

También se observa una diferencia considerable entre los modelos LPTT, EPTT y PTT, al momento de alcanzar el estado estacionario respecto a los coeficientes de crecimiento (η^+, Ψ_1^+), lo cual ocurre debido a la expresión del parámetro de estructura interna f_τ, ya que en el caso de LPTT es una expresión algebraica lineal mientras que, para EPTT y PTT es una función exponencial.

Para los coeficientes de decaimiento (η^-, Ψ_1^-), se observa que, al inicio de la prueba de arranque de flujo, hay un máximo cuando $\varepsilon = 0.25$. Esto ocurre ya que al aumentar ε, el fluido tiene una respuesta más extensible *(Ferrás et al., 2019)*. Además, dicho parámetro de extensibilidad ε al estar dentro del parámetro de estructura interna f_τ, éste contiene la naturaleza estructural del fluido, por lo que se concluye que la estructura del fluido no

es totalmente rígida y que varía con respecto a la deformación que se le ejerza *(Ferrás et al., 2019)*.

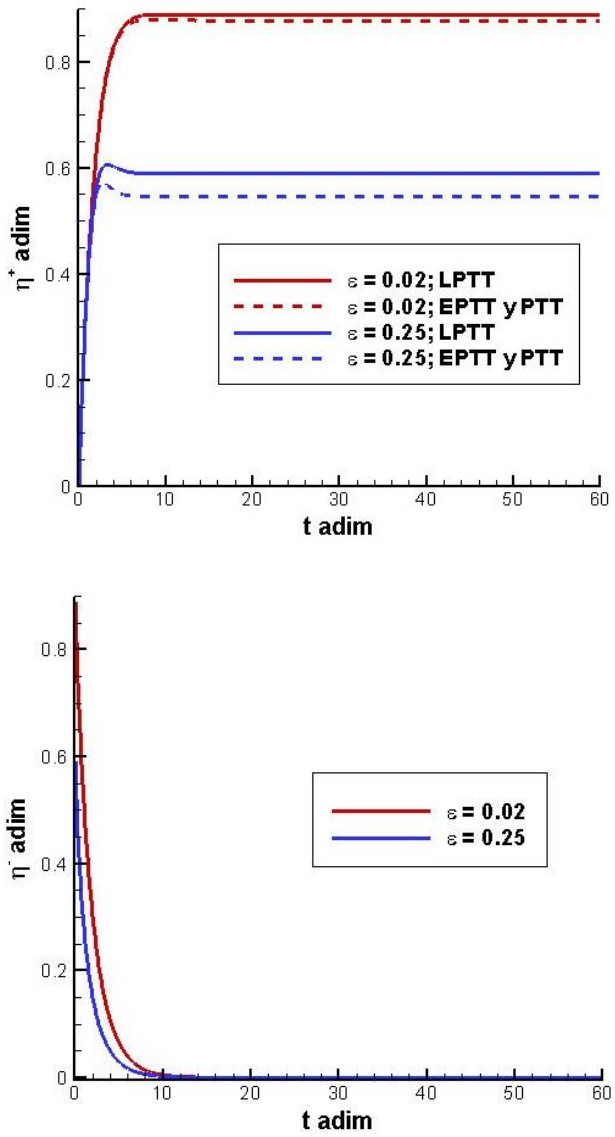


Figura 8.11. Arriba: Coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante (η^{+}). Abajo: Coeficiente de decaimiento del esfuerzo cortante (η^{-}) para los modelos LPTT, EPTT y PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte. $\eta_0 = 1\,Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\,s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\,s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = [0.02, 0.25]$, $\xi = 0.001$,

$$\eta^{+,-} adim = \frac{\eta^{+,-}}{\eta_0}, t\ adim = t * \dot{\gamma}_0.$$

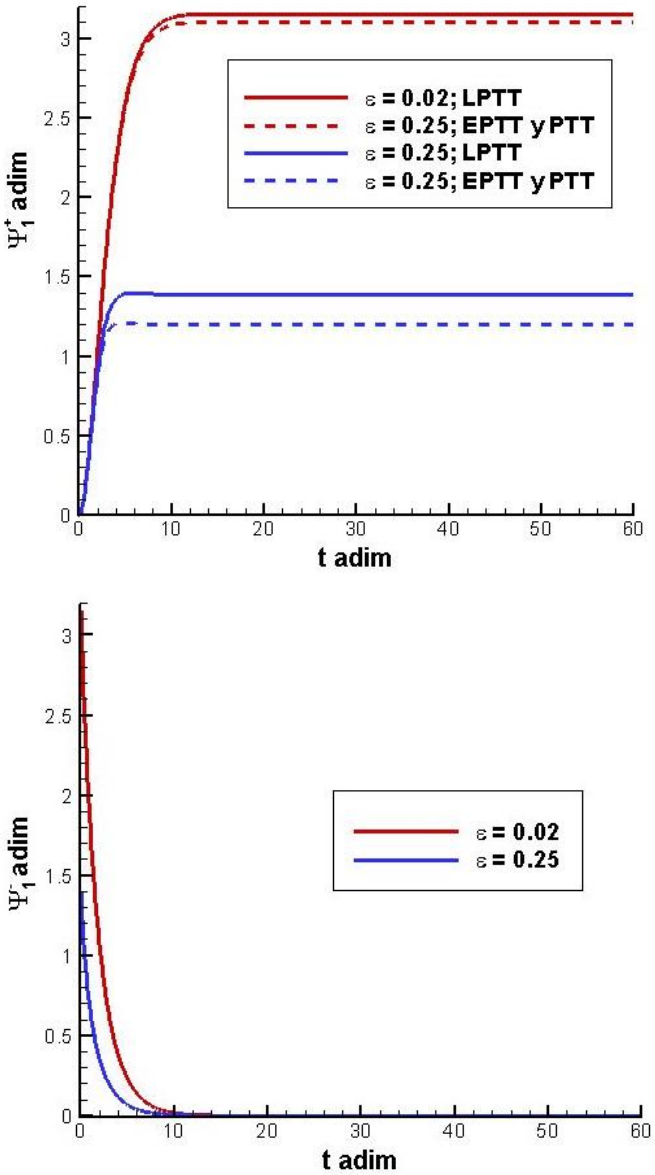


Figura 8.12 Arriba: Coeficiente de crecimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^+). Abajo: Coeficiente de decaimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^-) para los modelos LPTT, EPTT y PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte.$\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\ s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\ s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = [0.02, 0.25]$, $\xi = 0.001$,

$$\Psi_1^{+,-} adim = \frac{\Psi_1^{+,-}\dot{\gamma}_0}{\eta_0}, t\ adim = t * \dot{\gamma}_0.$$

En la Figura 8.13 se graficaron los coeficientes de crecimiento y decaimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales (Ψ_2^+, Ψ_2^-). Se observa que al aumentar el valor del parámetro ε, el coeficiente alcanza el estado disminuye la magnitud de los coeficientes (Ψ_2^+, Ψ_2^-). También se observa que su orden de magnitud sigue siendo

relativamente bajo en comparación con los coeficientes de (η^+, η^-) y (Ψ_1^+, Ψ_1^-) por lo que generalmente se desprecian.

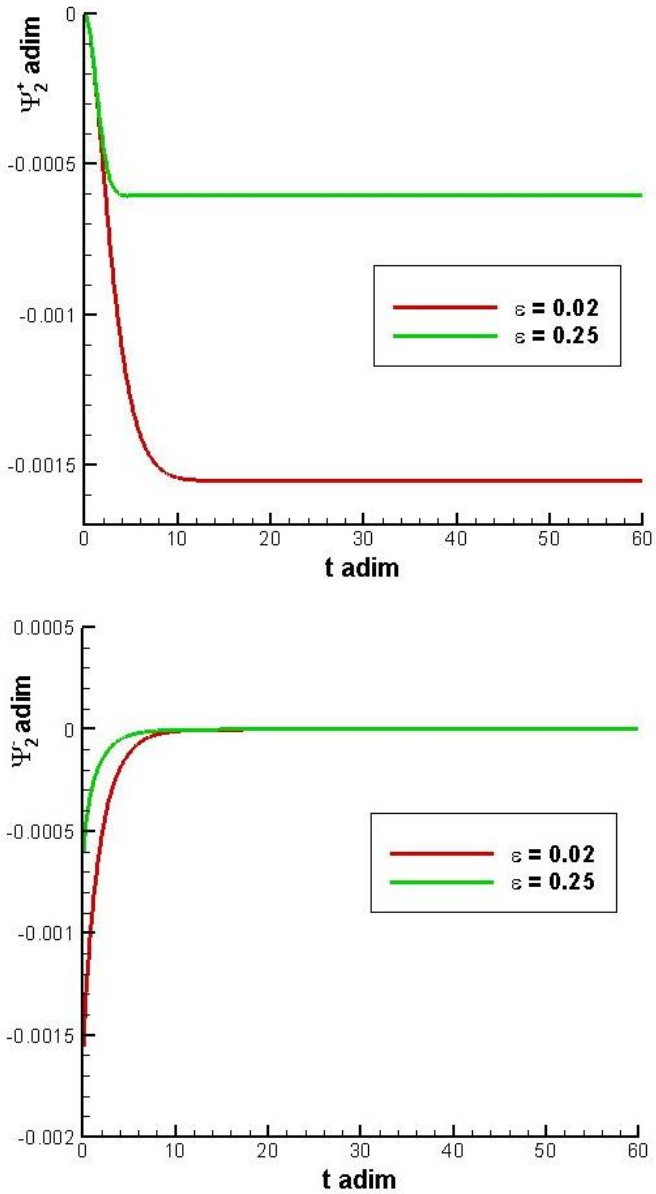


Figura 8.13 Arriba: Coeficiente de crecimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales (Ψ_2^+). *Abajo: Coeficiente de decaimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales* (Ψ_2^-) *para los modelos LPTT, EPTT y PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte.* $\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\ s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\ s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = [0.02, 0.25]$, $\xi = 0.001$,

$$\Psi_2^{+,-}\text{adim} = \frac{\Psi_2^{+,-}\dot{\gamma}_0}{\eta_0}, \text{t adim} = \text{t} * \dot{\gamma}_0$$

8.3.3 Análisis respecto a ξ

Para el análisis del parámetro de movimiento no afín, se utilizaron 3 magnitudes diferentes: $\xi = [0.1, 0.5, 1]$, calculando los coeficientes de crecimiento y decaimiento del esfuerzo cortante, de la primera diferencia de esfuerzos normales y de la segunda diferencia de esfuerzos normales $(\eta^+, \Psi_1^+, \eta^-, \Psi_1^-, \Psi_2^+, \Psi_2^-)$, a un número de Weissenberg de 10^{-2}. Se muestra un comportamiento viscoelástico lineal y se empalman las soluciones, por lo que se decidió omitir esos gráficos.

Bajo una rapidez de deformación asociada a la zona adelgazante al corte en estado estacionario, en la Figura 8.14, se graficaron los coeficientes de crecimiento y de decaimiento del esfuerzo cortante (η^+, η^-). Se observa que al incrementar el valor de ξ, disminuye la magnitud de los coeficientes (η^+, η^-). En el caso del coeficiente (η^+), se aprecia que al principio aparecen ciertas inestabilidades, las cuales aumentan cuando incrementa el valor de ξ. Desde un punto de vista físico, esto ocurre debido a que entre más grande sea la magnitud de ξ, la cadena de la parte polimérica es lo suficientemente rígida y dificulta la deformación junto con el solvente en el cual se encuentra inmerso *(Nikiforidis et al., 2022; Morrison et al., 2001).*

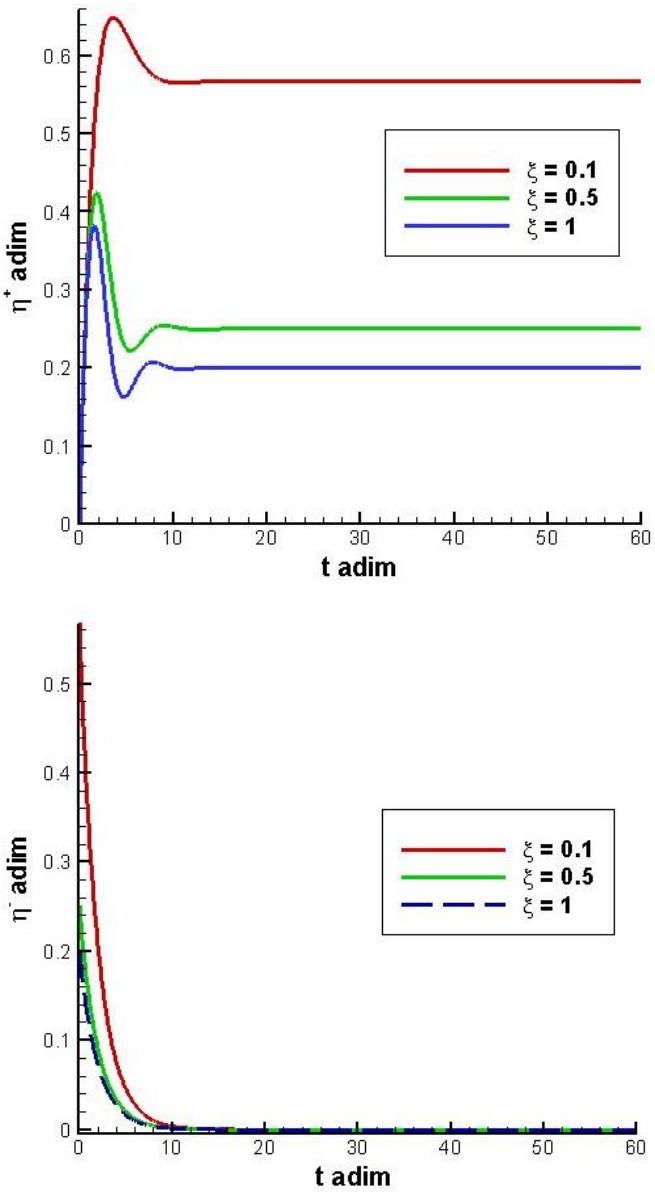


Figura 8.14 Arriba: Coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante (η^{+})*. Abajo: Coeficiente de decaimiento del esfuerzo cortante* (η^{-}) *para el modelo PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte.* $\eta_0 = 1\,Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\,s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\,s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = 0.001$, $\xi = [0.1, 0.5, 1]$, $\eta^{+,-} adim = \frac{\eta^{+,-}}{\eta_0}, t\ adim = t * \dot{\gamma}_0$.

En la Figura 8.15 se graficaron los coeficientes de crecimiento y de decaimiento de la primera diferencia de los esfuerzos normales (Ψ_1^{+}, Ψ_1^{-}). De manera similar a los coeficientes (η^{+}, η^{-}) se aprecia el mismo comportamiento; a medida que aumenta el valor de ξ, disminuye la magnitud de los coefcientes (Ψ_1^{+}, Ψ_1^{-}), lo cual se debe a la explicación mencionada anteriormente. Además, en el coeficiente Ψ_1^{+} se presentan

inestabilidades al principio y aumentan al incrementar ξ; sin embargo, estas inestabilidades son menos perceptibles en comparación con el coeficiente η^+.

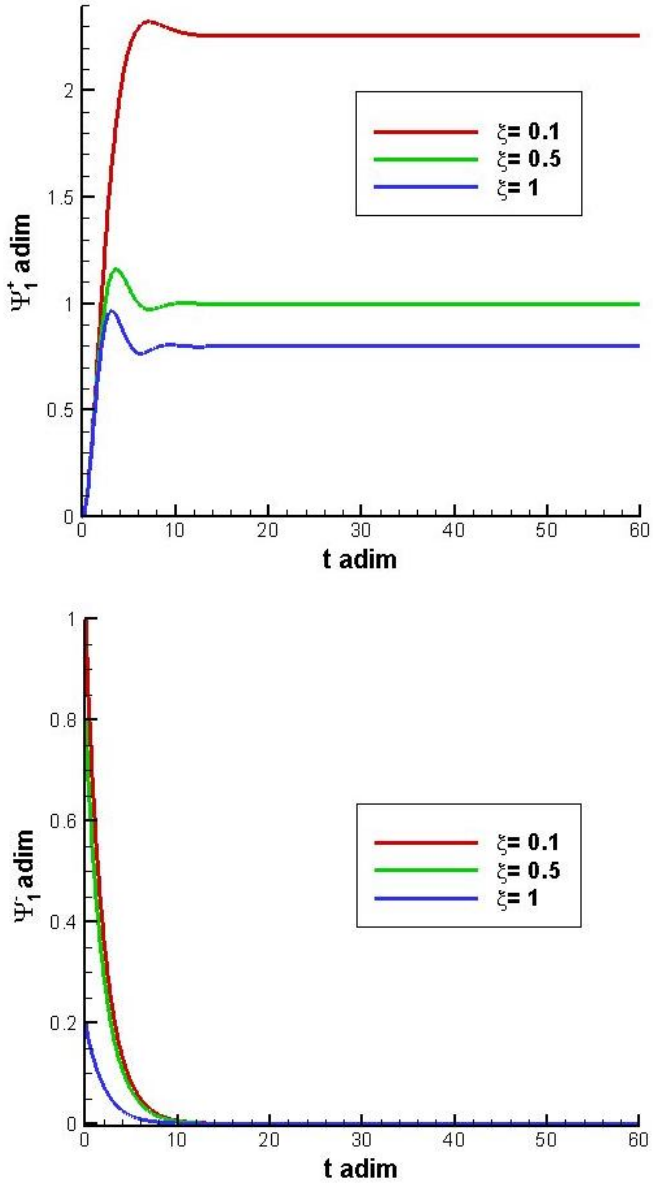


Figura 8.15 Arriba: Coeficiente de crecimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^+)*. Abajo: Coeficiente de decaimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales* (Ψ_1^-) *para el modelo PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte.* $\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\ s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\ s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = 0.001$, $\xi = [0.1, 0.5, 1], \Psi_1^{+,-} adim = \frac{\Psi_1^{+,-}\dot{\gamma}_0}{\eta_0}, t\ adim = t * \dot{\gamma}_0$

En la Figura 8.16 se graficaron los coeficientes de crecimiento y de decaimiento de la segunda diferencia de esfuerzos normales (Ψ_2^+, Ψ_2^-). Se observa que a medida que aumenta el valor de ξ, aumenta la magnitud de los coeficientes (Ψ_2^+, Ψ_2^-) pero en sentido

contrario. Además, en el coeficiente Ψ_2^+ se presentan inestabilidades al principio y aumentan al incrementar ξ. También se aprecia que el orden de magnitud aumentó y es el mismo que para los coeficientes (η^+, η^-), lo cual se debe a que el parámetro ξ promueve la anisotropía, es decir, que el valor de los esfuerzos es distinto en diferentes direcciones del espacio *(Abhijit et al., 2010).*

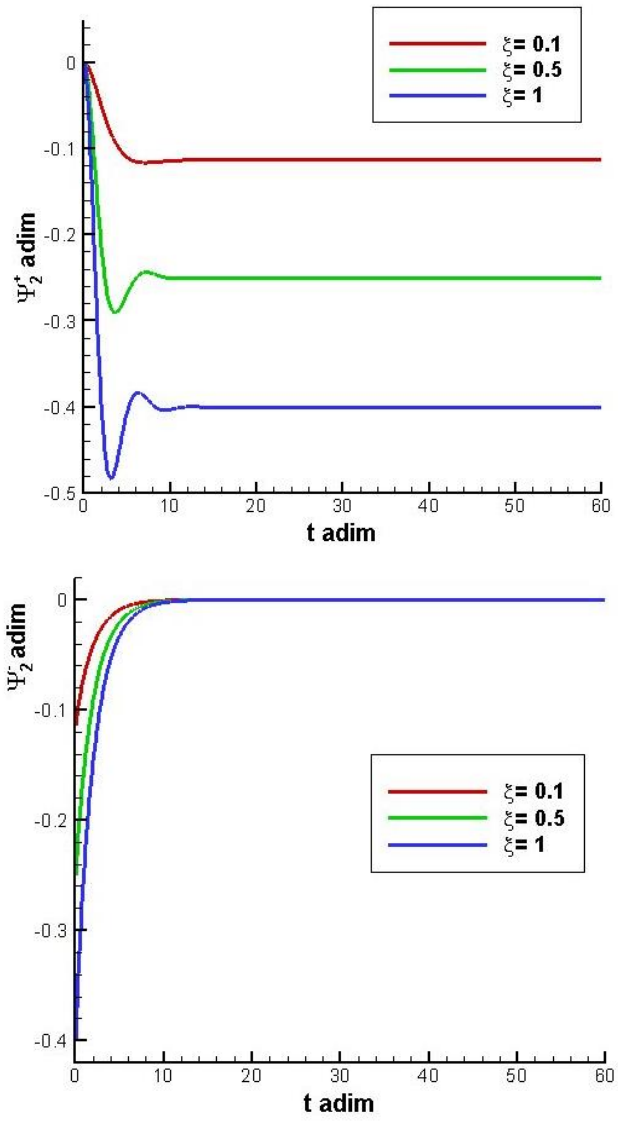


Figura 8.16 Arriba: Coeficiente de crecimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales (Ψ_2^+)*. Abajo: Coeficiente de decaimiento de la primera diferencia de esfuerzos normales* (Ψ_2^-) *para el modelo PTT. Ambas en la zona adelgazante al corte.* $\eta_0 = 1\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 2\ s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\ s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = 0.001$, $\xi = [0.1, 0.5, 1]$,
$\Psi_2^{+,-} adim = \frac{\Psi_2^{+,-}\dot{\gamma}_0}{\eta_0}$, $t\ adim = t * \dot{\gamma}_0$

8.4 Datos Experimentales

Finalmente, se prueba la capacidad del algoritmo construido para su utilización en el ajuste de parámetros para reproducción de datos experimentales. En la Figura 8.17, se muestra una comparación del perfil de coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante (η^+) contra tiempo, utilizando el modelo de PTT, con datos experimentales de polietileno de baja densidad (LDPE, abreviación en inglés) reportados en la literatura (*Ferrás et al., 2019*). Se calculó el coeficiente de determinación, $R^2 = 0.999333$, para cuantificar qué tan bueno es el ajuste. Estos resultados indican que el algoritmo numérico propuesto permite realizar el modelado matemático de comportamientos reológicos de materiales reales, y evaluar la correlación entre diferentes ecuaciones constitutivas y datos experimentales.

En la Figura 8.17 se observa que η^+ sufre un crecimiento abrupto, después un decaimiento y finalmente un crecimiento monótono hasta alcanzar el estado estacionario. Desde el punto de vista que ofrece el modelo PTT, esta respuesta no lineal se puede interpretar a través de los parámetros ε y ξ, donde la oscilación de η^+ está dada principalmente por ξ *(Ferrás et al., 2019; Nikiforidis et al., 2022)*. Entonces, y según el modelo, se puede interpretar que las cadenas poliméricas están presentando una resistencia a deslizarse con el medio que las rodea (solvente), lo que ocasiona que no se deformen de manera afín, razón por la que se observan esos máximos y mínimos, hasta que las cadenas poliméricas se reordenan y se alcanza el estado estacionario *(Ferrás et al., 2019; Nikiforidis et al., 2022)*.

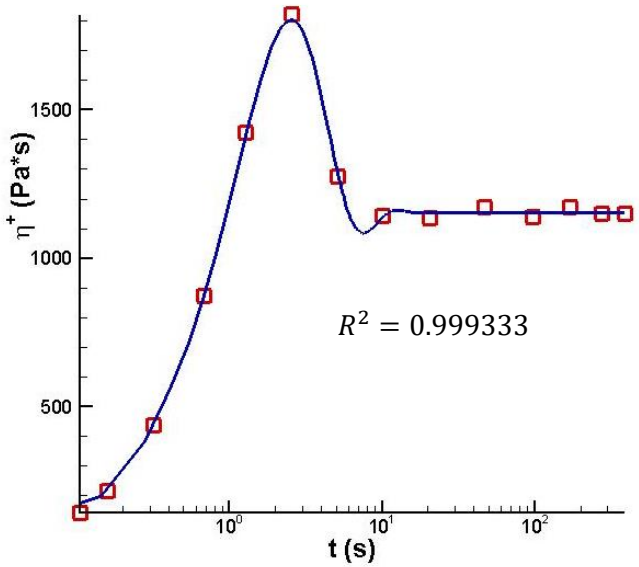
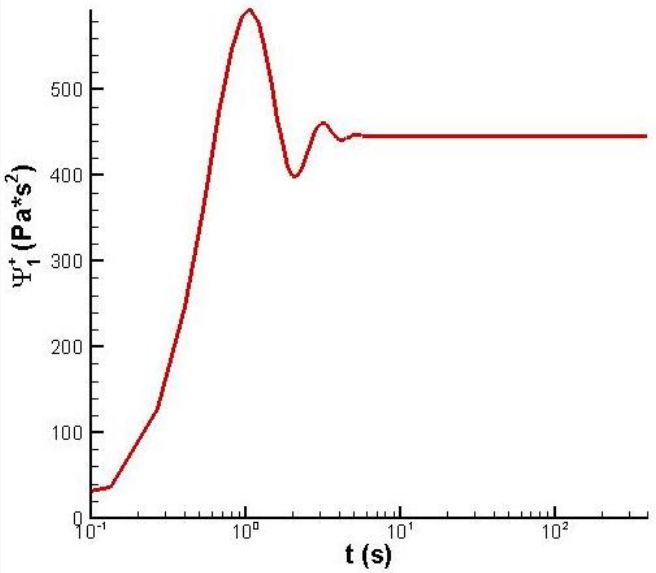


Figura 8.17 Comparación entre datos experimentales de LDPE (Ferrás et al., 2019) y solución numérica obtenida utilizando PTT para el coeficiente de crecimiento del esfuerzo cortante junto con su coeficiente de determinación; $\eta_0 = 2500\, Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 5\, s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\, s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = 0.01$, $\xi = 0.2$.

En la figura 8.18 se muestran las predicciones del modelo PTT para los coeficientes de crecimiento de la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales (Ψ_1^+, Ψ_2^+). Para el coeficiente Ψ_1^+, se observa un crecimiento y decaimiento abruptos, de manera similar al caso de η^+. Nuevamente, esta respuesta no lineal está regida por los parámetros ε y ξ, y su interpretación física recae en el fenómeno de movimiento no afín de las cadenas poliméricas respecto al solvente. Además, como la contribución del solvente (β) es relativamente pequeña, ambos coeficientes (η^+, Ψ_1^+) crecen de manera monótona y no inmediatamente al inicio de la prueba reométrica a la manera de un fluido Newtoniano, como se esperaría si β fuese mucho mayor *(Bird et al., 1987)*. Por último, se observa que la magnitud del coeficiente Ψ_1^+ es mayor en comparación con los otros coeficientes (η^+, Ψ_2^+), lo que nos indica que el fluido tendrá un comportamiento predominantemente viscoelástico, más que viscoso *(Bird et al., 1987; Morrison et al., 2001)*.

En el caso del coeficiente Ψ_2^+, se visualizan de igual manera los máximos y mínimos como resultado del proceso de reordenamiento de las cadenas poliméricas *(Ferrás et al., 2019; Nikiforidis et al., 2022)*. Adicionalmente, se observa que la segunda diferencia de esfuerzos normales adquiere valores mucho mayores a cero, por lo que no pueden ser despreciados. La existencia de una segunda diferencia esfuerzos normales en sistemas poliméricos se debe a la anisotropía inducida en la microestructura debido al flujo. En el caso de soluciones poliméricas diluidas, en ausencia de una deformación, la estructura de las moléculas asume en promedio un volumen esférico. Al ejercer una deformación, hace que las moléculas se estiren hacia la dirección del flujo y giren. Esto da como resultado un volumen elipsoidal y orientado hacia la dirección del flujo y fuerzas restauradoras diferentes en los diferentes planos, dando lugar a la anisotropía de los esfuerzos normales (Abhijit et al., 2010).



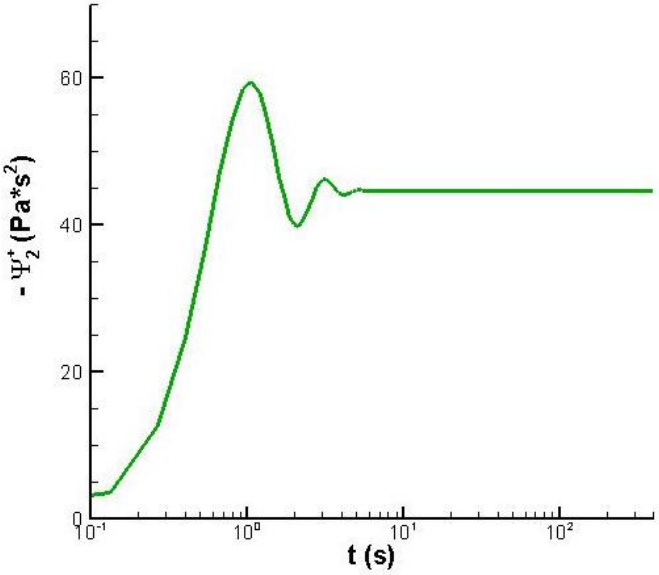


Figura 8.18 Coeficiente de crecimiento de la primera y de la segunda diferencia de esfuerzos normales de LDPE (Ferrás et al., 2019) para el modelo PTT. $\eta_0 = 2500\ Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 5\ s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\ s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = 0.01$, $\xi = 0.2$.

En la Figura 8.19 se graficó el coeficiente de decaimiento del esfuerzo cortante (η^-) y los coeficientes de decaimiento de la primera y segunda diferencia de esfuerzos

normales (Ψ_1^-, Ψ_2^-). Se observa que en los 3 coeficientes $(\eta^-, \Psi_1^-, \Psi_2^-)$ decrece continuamente. A diferencia de los coeficientes de crecimiento $(\eta^+, \Psi_1^+, \Psi_2^+)$, no se observan oscilaciones, esto se debe a que las cadenas poliméricas se van reacomodando por lo que los esfuerzos normales y cortante se van relajando gradualmente *(Ferrás et al., 2019; Nikiforadis et al., 2022)*.

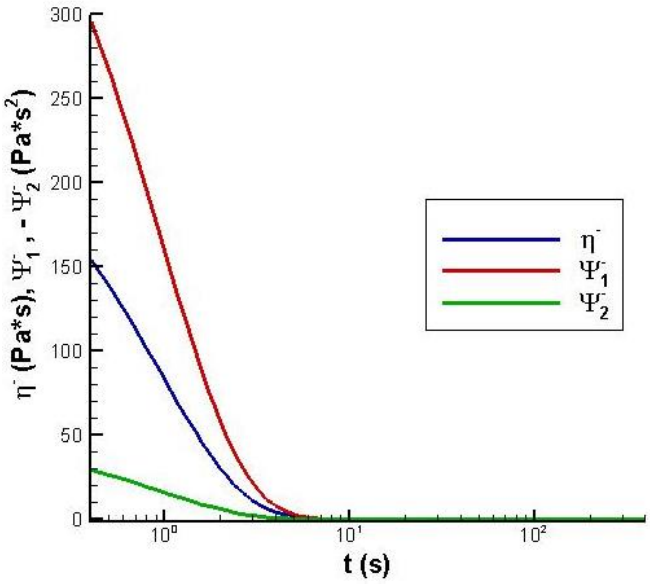


Figura 8.19 Coeficiente de decaimiento del esfuerzo cortante (η^-) *y coeficientes de decaimiento de la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales* (Ψ_1^-, Ψ_2^-) *de LDPE (Ferrás et al., 2019) para el modelo PTT* $\eta_0 = 2500\, Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = 5\, s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\, s$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\varepsilon = 0.01$, $\xi = 0.2$.

8.5. Implementación del algoritmo de procesamiento de Step-Strain

La prueba de deformación escalonada transitoria (Step-Strain en inglés), sirve también para analizar respuestas tixotrópicas de fluidos no Newtonianos. La tixotropía es una característica de materiales donde se puede observar cómo varía el comportamiento de las propiedades del fluido dependiendo del tiempo, al variar la rapidez de corte *(Abhijit et al., 2010).* Como una primera aproximación para utilizar el protocolo experimental de Step-Strain en el estudio de viscoelasticidad y tixotropía, se extiende el algoritmo creado para las pruebas de arranque y paro de flujo. Como resultado de esta modificación, en la Figura 8.20 se graficó la viscosidad aparente con respecto al tiempo, utilizando el modelo de PTT. Se observa que a medida que aumenta el valor de la rapidez de deformación, disminuye la viscosidad aparente y viceversa, a medida que disminuye el valor de la rapidez de deformación, la viscosidad del fluido normalmente va recuperando su valor inicial *(Abhijit et al., 2010)*.

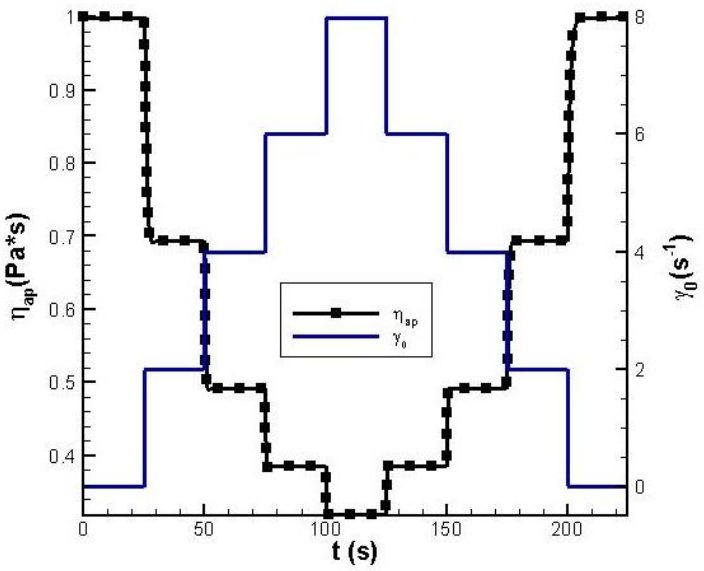


Figura 8.20 Gráfico de la viscosidad aparente para un fluido viscoelástico al ser sometido al experimento de Step-Strain para el modelo de PTT; $\eta_0 = 1\, Pa * s$, $\dot{\gamma}_0 = [0,2,4,6,8,6,4,2,0]\, s^{-1}$, $\lambda_1 = 1\, s$, $\beta = 0$, $\varepsilon = 0.1$, $\xi = 0.1$.

9. Conclusiones

En este trabajo de tesis se logró el objetivo de proponer un algoritmo numérico que es capaz de modelar la respuesta viscoelástica de un fluido no Newtoniano en deformaciones cortantes transitorias (arranque y paro de flujo). Este algoritmo es capaz de modelar la respuesta viscoelástica para las ecuaciones constitutivas de Maxwell, Oldroyd-B, LPTT, EPTT y PTT tanto en el régimen lineal, a bajas rapideces de deformación, como en el régimen no lineal, a altas rapideces de deformación, probando que se puede utilizar en el estudio de la capacidad descriptiva de otras ecuaciones constitutivas diferenciales.

Con el algoritmo creado, se confirma que a través de sus cálculos es posible analizar respuestas típicas de fluidos viscoelásticos. Por ejemplo, se observa que los fluidos viscoelásticos, como soluciones y polímeros fundidos, tienen un comportamiento adelgazante al corte; es decir, que valores bajos de rapidez de deformación se mantiene en la primera zona Newtoniana y a medida que aumenta la rapidez de deformación, la viscosidad disminuye, llegando a la segunda zona Newtoniana. Además, se demostró lo amplio que puede ser el análisis de respuesta viscoelástica, gracias a la flexibilidad del algoritmo para hacer análisis de sensibilidad paramétrica, que en este trabajo se realizó cambiando la fracción de solvente, el parámetro de extensibilidad y el parámetro de movimiento no afín.

Cabe destacar que, para llegar a la segunda zona Newtoniana, los órdenes de magnitud de la rapidez de deformación se encuentran en un rango de magnitud entre 10^3 y 10^4, lo

que ocasiona una mayor exigencia en los cálculos, limitando el uso de nuestro algoritmo a ciertos valores de Wi, dejando como trabajo a futuro la búsqueda de métodos numéricos más robustos.

Finalmente, al combinar ambas pruebas reométricas, es decir, arranque y paro de flujo, se logra implementar un algoritmo de cálculo y procesamiento de respuestas reológicas en la prueba denominada “Step-strain”, la cual permite analizar tixotropía.

9.1 Trabajo a futuro

A partir del algoritmo creado y con el objetivo de seguir entendiendo de mejor manera la capacidad descriptiva que tienen los modelos, se proponen las siguientes acciones:

a) Investigar y agregar diferentes modelos que describan un comportamiento viscoelástico para otro tipo de fluidos no Newtonianos, i.e. modelo Bautista-Manero-Puig *(Puig et al., 2018).*
b) Explorar bajo qué condiciones experimentales o por la naturaleza del fluido se puede dar un comportamiento engrosante al corte.

10. Referencias bibliográficas

1. Abhijit P., Murali J. y Suril P.B. (2010). *Rheology of Complex Fluids*. EUA. Springer, pp. 7-11, 20-22, 42-49.
2. Barnes H.A., Hutton J.F., y Walters K. (1989). *An Introduction to Rheology.* Países Bajos. Elsevier, pp. 15-18, 36-43, 55-64, 152-155, 159-169.
3. Bird R., Armstrong R. y Hassager O. (1987). *Dynamics of Polymeric Liquids.* EUA. John Wiley & Sons.Inc, pp. 258-264, 282, 342-350.
4. Bird R., Stewart W. y Lightfoot E. (2002). *Transport Phenomena.* EUA. John Wiley & Sons.Inc, pp. 115-117, 240-242, 244-247, 249-251.
5. Chang-Tseng H. (2021). *A constitutive analysis of stress overshoot for polymer melts under startup shear flow.* Physics of Fluids 33.051706, pp. 1-6.
6. Dealy J.M. (2017). *Nonlinear Viscoelasticity.* Canadá. McGill University, pp. 2-4.
7. Edeleva M., Tang D., Waeleghem T., Marchesin F., Cardon L y D´hooge D. (2021). *Testing the PTT Rheological Model for Extrusion of Virgin and Composite Materials in View of Enhanced Conductivity and Mechanical Recycling Potential.* Processes. 9, 1969, pp. 1-7.

8. Ferrás L.L., Morgado M.L., Rebelo M., McKinley G. y Afonso A.M. (2019). *A generalised Phan-Thien-Tanner model.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 269, pp. 1-11

9. Middleman S. (1977). *Fundamentals of Polymer Processing.* EUA. McGraw-Hill.Inc., pp. 1-7.

10. Morrison F. (2001). *Understanding Rheology.* EUA. Oxford University Press, Inc., pp. 106-110, 136-141, 263-268, 336, 338-354, 356-361.

11. Nieves A. y Domínguez F. (2014). *Métodos Numéricos Aplicados a la Ingeniería.* 1ª edición. México. Editorial Patria., pp. 12-18, 549-552.

12. Nikiforidis V., Dimitros G. y Paulos S. (2022). *On the Use of a Non-Constant Non-Affine or Slip Parameter in Polymer Rheology Constitutive Modeling.* Dynamics,2., pp. 1-3

13. Puig, J. E., Bautista, F., Hernández, E., & López-Serrano, F. (2018). *Predictions of flow instabilities in the shear-thickening regime with an improved bautista–manero–puig model.* AIChE Journal, *64*(10), 3735-3745.

14. Saengow C., Giacomin A.J. y Grizzuti N. (2019). *Start-up steady shear Flow from the Oldroyd 8-constant framework.* Physics of Fluids. 31,063101., pp. 2-14.

15. Shogin D. (2020). *Start-up and cessation of steady shear and extensional flows: Exact analytical solutions for the affine linear Phan-Thien-Tanner fluid model.* Physics of Fluids. 32,083105., pp. 2-13.

16. Solek K. y Szczepanik S. (2015). *Rheological análisis of semi-solid A380.0 Aluminium alloy.* DOI: 10,1515., pp. 2-4.

17. Tamano S., Hamanaka S., Nakano Y., Morinichi Y. y Yamada T. (2020). *Rheological modeling of both shear-thickening and thinning behaviors through constitutive equations.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mech. 283, pp. 2-5.

18. Wang K. (2013). *A new discrete EVSS model for the viscoelastic flows.* Elsevier Computers and Mathematics with Applications 65., pp. 1-3.

ANEXO A.

Definición de tensores

Gradiente de velocidad y su transpuesta (Bird et al., 2002; Saengow et al., 2019):

$$\nabla \boldsymbol{v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (\nabla \boldsymbol{v})^T = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{A.1}$$

Tensor rapidez de deformación

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \nabla \boldsymbol{v} + (\nabla \boldsymbol{v})^T = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_0 & 0 \\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{A.2}$$

Tensor de esfuerzos simétrico para deformación cortante en coordenadas cartesianas (Bird et al., 2002; Saengow et al., 2019):

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix}. \tag{A.3}$$

Sistema de ecuaciones diferenciales de los modelos constitutivos

Modelo de Maxwell

$$\begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} = \eta_0 \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_0 & 0 \\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{A.4}$$

Separando ecuaciones:

$$\tau_{xx} + \lambda_1 \frac{d}{dt} \tau_{xx} = 0, \tag{A.5}$$

$$\tau_{yy} + \lambda_1 \frac{d}{dt} \tau_{yy} = 0, \tag{A.6}$$

$$\tau_{zz} + \lambda_1 \frac{d}{dt} \tau_{zz} = 0, \tag{A.7}$$

$$\tau_{xy} + \lambda_1 \frac{d}{dt} \tau_{xy} = \eta_0 \dot{\gamma}_0. \tag{A.8}$$

Tanto en arranque como en paro de flujo cortante, la Ec. $(A.5)$ se resuelve por el método de variables separables obteniendo como solución general:

$$\tau_{xx} = C_1 * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \tag{A.5.1}$$

Aplicando las condiciones iniciales en arranque y paro de flujo cortante respectivamente: $1)\ t = 0;\ \ \tau_{xx} = 0$, $2)\ t = 0;\ \ \tau_{xx} = 2\lambda_1\dot{\gamma}_0\ \tau_{xy0} = 0$ a la ecuación $(A.5.1)$ se obtiene la solución particular:

$$\boxed{\tau_{xx} = 0} \qquad (A.5.2)$$

Aplicando la condición inicial en paro de flujo cortante: $t = 0;\ \ \tau_{xx} = 2\lambda_1\dot{\gamma}_0\ \tau_{xy0} = 0$

De manera análoga para ambos flujos cortantes, se resuelven las ecuaciones $(A.6)\ y\ (A.7)$; obteniendo como solución particular:

$$\boxed{\tau_{yy} = 0} \qquad (A.6.1)$$

$$\boxed{\tau_{zz} = 0} \qquad (A.7.1)$$

En arranque de flujo cortante, la Ec. $(A.8)$, esta se resuelve por el método de factor integrante:

$$\tau_{xy} = \eta_0\dot{\gamma}_0 + C_2 e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.8.1)$$

Aplicando la condición inicial $t = 0;\ \ \tau_{xy} = 0$ a la ec. $(A.8.1)$; se obtiene la solución particular en arranque de flujo cortante:

$$\boxed{\tau_{xy} = \eta_0\dot{\gamma}_0\left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_1}}\right)}. \qquad (A.8.2)$$

Por su parte, en paro de flujo cortante se aplica la condición de frontera $y = H;\ \ \dot{\gamma}_0 = 0$ y se resuelve por variables separables, obteniendo como solución general:

$$\tau_{xy} = C_3 * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.8.3)$$

Aplicando la condición inicial $t = 0;\ \ \tau_{xy} = \eta_0\dot{\gamma}_0$, a la ec. $(A.8.3)$; se obtiene la solución particular en paro de flujo cortante:

$$\boxed{\tau_{xy} = \eta_0\dot{\gamma}_0 * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}}. \qquad (A.8.4)$$

Modelos con derivada convectiva superior

Derivada convectiva superior para el tensor de esfuerzos:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 2\tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ \tau_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\dot{\boldsymbol{\gamma}}. \qquad (A.9)$$

Modelo de Maxwell Convectivo Superior

$$\begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 2\tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ \tau_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\lambda_1\dot{\gamma}_0 = \eta_0 \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_0 & 0 \\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (A.10)$$

Separando ecuaciones:

$$\tau_{xx} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{xx} - 2\tau_{xy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 = 0, \qquad (A.11)$$

$$\tau_{yy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{yy} = 0, \qquad (A.12)$$

$$\tau_{zz} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{zz} = 0, \qquad (A.13)$$

$$\tau_{xy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{xy} - \tau_{yy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 = \eta_0\dot{\gamma}_0. \qquad (A.14)$$

Las ecuaciones $(A.12)$ y $(A.13)$ se resuelven de igual manera que para el modelo de Maxwell, por el método de variables separables, obteniendo como resultado:

$$\tau_{yy} = \tau_{zz} = 0. \qquad (A.15)$$

Del resultado obtenido en la ecuación $(A.15)$, la cual corresponde al esfuerzo cortante, se elimina el término de la ecuación $(A.14)$ que contiene al esfuerzo τ_{yy}, reduciendo la ecuación y obteniendo la misma ecuación $(A.8)$ que en el modelo de Maxwell. Por lo que sus soluciones particulares tanto en arranque como en paro de flujo cortante son las mismas (ecuaciones $(A.8.2)$ y $(A.8.4)$).

Utilizando la definición de la primera diferencia de esfuerzos normales y el resultado de la ecuación $(A.15)$, se concluye lo siguiente:

$$N_1 = \tau_{xx}. \qquad (A.16)$$

Para la ecuación $(A.11)$, correspondiente al esfuerzo normal τ_{xx}, se sustituye la solución particular (ecuación $(A.8.2)$) y resolviendo por el método de factor integrante, se obtiene:

$$N_1 = \tau_{xx} = 2\eta_0 {\dot{\gamma}_0}^2 \lambda_1 - 2\eta_0 {\dot{\gamma}_0}^2 \lambda_1 \frac{t}{\lambda_1} e^{-\frac{t}{\lambda_1}} + C_3 e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.11.1)$$

Aplicando condiciones iniciales $t = 0$; $\tau_{xx} = 0$ a la ec. $(A.11.1)$; se obtiene la solución particular en arranque de flujo cortante:

$$\boxed{N_1 = \tau_{xx} = 2\eta_0 {\dot{\gamma}_0}^2 \lambda_1 \left[1 - e^{-\frac{t}{\lambda_1}} \left(1 + \frac{t}{\lambda_1}\right)\right]}. \qquad (A.11.2)$$

Para el caso de paro de flujo cortante, en la ecuación $(A.11)$ se sustituye la solución particular (ecuación $(A.8.4)$) y resolviendo por variables separables, se obtiene:

$$N_1 = \tau_{xx} = C_4 * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.11.3)$$

Aplicando la condición inicial $t = 0$; $\tau_{xx} = 2\lambda_1 \dot{\gamma}_0\, \tau_{xy} = 2\, \eta_0 \dot{\gamma}_0^2 \lambda_1$, a la ec. $(A.8.3)$; se obtiene la solución particular en paro de flujo cortante:

$$\boxed{N_1 = \tau_{xx} = 2\eta_0 {\dot{\gamma}_0}^2 \lambda_1 * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}}. \qquad (A.11.4)$$

Modelo de Oldroyd-B

$$\begin{pmatrix} \tau_{pxx} & \tau_{pxy} & 0 \\ \tau_{pxy} & \tau_{pyy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{pzz} \end{pmatrix} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{pxx} & \tau_{pxy} & 0 \\ \tau_{pxy} & \tau_{pyy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{pzz} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 2\tau_{pxy} & \tau_{pyy} & 0 \\ \tau_{pyy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \lambda_1 \dot{\gamma}_0 =$$

$$\eta_{p0} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_0 & 0 \\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad (A.17)$$

$$\begin{pmatrix} \tau_{sxx} & \tau_{sxy} & 0 \\ \tau_{sxy} & \tau_{syy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{szz} \end{pmatrix} = \eta_s \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_0 & 0 \\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

En el modelo de Oldroyd-B, al emplear el método de EVSS, se define la fracción del solvente y de esta forma obtener expresiones algebraicas para las viscosidades de la contribución polimérica y del solvente “puramente” viscoso:

$$\beta = \frac{\eta_s}{\eta_{p0} + \eta_s} = \frac{\eta_s}{\eta_0}. \qquad (A.18)$$

$$\eta_s = \eta_0 \beta. \qquad (A.19)$$

$$\eta_{p0} = \eta_0(1-\beta). \qquad (A.20)$$

Separando ecuaciones de $(A.17)$:

$$\tau_{pxx} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pxx} - 2\tau_{pxy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 = 0, \qquad (A.21)$$

$$\tau_{pyy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pyy} = 0, \qquad (A.22)$$

$$\tau_{pzz} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pzz} = 0, \qquad (A.23)$$

$$\tau_{pxy} + \lambda_1 \frac{d}{dt}\tau_{pxy} - \tau_{pyy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 = \eta_{p0}\dot{\gamma}_0, \qquad (A.24)$$

$$\tau_{sxy} = \eta_s\dot{\gamma}_0. \qquad (A.25)$$

Las ecuaciones $(A.22)$ y $(A.23)$, que corresponden a los esfuerzos normales τ_{pyy} y τ_{pzz}, son las mismas que en el modelo de Maxwell Convectivo Superior; por lo que la solución es la misma $(A.15)$. Para el caso de la ecuación del esfuerzo cortante de la parte polimérica $(A.22)$, sustituyendo la expresión de la viscosidad (η_{p0}) obtenida en $(A.20)$ y resolviendo por el método de factor integrante, se obtiene la solución general en arranque de flujo:

$$\tau_{pxy} = \eta_0\dot{\gamma}_0 - \eta_0\dot{\gamma}_0\beta + C_5 e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.26)$$

Aplicando la condición inicial en arranque de flujo, $t = 0$; $\tau_{pxy} = 0$, se llega a la solución particular:

$$\tau_{pxy} = \eta_0\dot{\gamma}_0 - \eta_0\dot{\gamma}_0\beta + \eta_0\dot{\gamma}_0\beta e^{-\frac{t}{\lambda_1}} - \eta_0\dot{\gamma}_0 e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.27)$$

De manera similar se sustituye la expresión de viscosidad (η_s) obtenida en $(A.19)$ en $(A.25)$. Sumando ambas contribuciones $(A.25)$ y $(A.27)$ se obtiene el esfuerzo cortante total (τ_{xy}) en arranque de flujo:

$$\boxed{\tau_{xy} = \eta_0\dot{\gamma}_0\left[1 - e^{-\frac{t}{\lambda_1}}(1-\beta)\right]}. \qquad (A.28)$$

Sustituyendo $(A.27)$ en $(A.21)$ y resolviendo por factor integrante se obtiene la solución general de la primera diferencia de esfuerzos normales:

$$N_1 = 2\eta_0{\dot{\gamma}_0}^2 - 2\eta_0{\dot{\gamma}_0}^2\beta + 2\eta_0{\dot{\gamma}_0}^2\beta\frac{t}{\lambda_1}e^{-\frac{t}{\lambda_1}} - 2\eta_0{\dot{\gamma}_0}^2\frac{t}{\lambda_1}e^{-\frac{t}{\lambda_1}} + C_6 e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.29)$$

Aplicando la condición inicial $t = 0$; $N_1 = 0$, se llega a la solución particular en arranque de flujo cortante:

$$\boxed{N_1 = 2\eta_0 \dot{\gamma}_0{}^2 \left\{1 - \beta - e^{-\frac{t}{\lambda_1}} \left[1 - \beta + \frac{t}{\lambda_1}(1 - \beta)\right]\right\}}. \qquad (A.30)$$

Por su parte, en paro de flujo cortante se aplica la condición de frontera $y = H$; $\dot{\gamma}_0 = 0$ en $(A.24)$ y se resuelve por variables separables, obteniendo como solución general:

$$\tau_{pxy} = C_7 * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.31)$$

Aplicando la condición inicial $t = 0$; $\tau_{pxy} = \eta_{p0}\dot{\gamma}_0 = \eta_0\dot{\gamma}_0(1 - \beta)$, a la ec. $(A.31)$; se obtiene la solución particular. Debido a la condición de frontera mencionada anteriormente, no hay contribución por parte del solvente, por lo que la solución para el esfuerzo cortante total solo depende de la contribución polimérica:

$$\boxed{\tau_{xy} = \tau_{pxy} = \eta_0\dot{\gamma}_0(1 - \beta) * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}.} \qquad (A.32)$$

En el caso de la primera diferencia de esfuerzos normales, igual se aplica la condición de frontera $y = H$; $\dot{\gamma}_0 = 0$ en $(A.21)$ y se resuelve por variables separables, obteniendo como solución general:

$$N_1 = C_8 * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}. \qquad (A.33)$$

Aplicando la condición inicial $t = 0$; $N_1 = 2\lambda_1\dot{\gamma}_0\, \tau_{pxy0} = 2\, \eta_0\dot{\gamma}_0^2\lambda_1(1 - \beta)$, a la ec. $(A.33)$; se obtiene la solución particular:

$$\boxed{N_1 = 2\, \eta_0\dot{\gamma}_0^2\lambda_1(1 - \beta) * e^{-\frac{t}{\lambda_1}}}. \qquad (A.34)$$

Modelos de Phan-Thien-Tanner

El parámetro de estructura interna (f_T) para el modelo LPTT y EPPT se definen de la siguiente forma respectivamente:

$$f_T = \left[1 + \frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_0(1-\beta)} tr(\boldsymbol{\tau}_p)\right]; \quad tr(\boldsymbol{\tau}_p) = \tau_{pxx} + \tau_{pyy} + \tau_{pzz}. \qquad (A.35)$$

$$f_T = \exp\left[\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_0(1-\beta)} tr(\boldsymbol{\tau}_p)\right]; \quad tr(\boldsymbol{\tau}_p) = \tau_{pxx} + \tau_{pyy} + \tau_{pzz}. \qquad (A.36)$$

Modelo LPTT y EPTT

$$f_T\begin{pmatrix}\tau_{pxx} & \tau_{pxy} & 0\\ \tau_{pxy} & \tau_{pyy} & 0\\ 0 & 0 & \tau_{pzz}\end{pmatrix}+\lambda_1\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\tau_{pxx} & \tau_{pxy} & 0\\ \tau_{pxy} & \tau_{pyy} & 0\\ 0 & 0 & \tau_{pzz}\end{pmatrix}$$

$$-\begin{pmatrix}2\tau_{pxy} & \tau_{pyy} & 0\\ \tau_{pyy} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\lambda_1\dot{\gamma}_0=$$

$$\eta_{p0}\begin{pmatrix}0 & \dot{\gamma}_0 & 0\\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}, \qquad (A.37)$$

$$\begin{pmatrix}\tau_{sxx} & \tau_{sxy} & 0\\ \tau_{sxy} & \tau_{syy} & 0\\ 0 & 0 & \tau_{szz}\end{pmatrix}=\eta_s\begin{pmatrix}0 & \dot{\gamma}_0 & 0\\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix},$$

Separando ecuaciones de $(A.37)$:

$$f_T\tau_{pxx}+\lambda_1\frac{d}{dt}\tau_{pxx}-2\tau_{pxy}\lambda_1\dot{\gamma}_0=0, \qquad (A.37)$$

$$f_T\tau_{pyy}+\lambda_1\frac{d}{dt}\tau_{pyy}=0, \qquad (A.38)$$

$$f_T\tau_{pzz}+\lambda_1\frac{d}{dt}\tau_{pzz}=0, \qquad (A.39)$$

$$f_T\tau_{pxy}+\lambda_1\frac{d}{dt}\tau_{pxy}-\tau_{pyy}\lambda_1\dot{\gamma}_0=\eta_{p0}\dot{\gamma}_0, \qquad (A.40)$$

$$\tau_{sxy}=\eta_s\dot{\gamma}_0. \qquad (A.41)$$

A diferencia de los modelos de Maxwell y Oldroyd-B, en los modelos de LPTT y EPTT, el sistema de ecuaciones diferenciales se vuelve el mismo sistema acoplado, solo varía la definición de f_T, por lo que para resolver dicho sistema se utiliza un método numérico (Runge-Kutta de 4to Orden). A continuación, se plantea el sistema de ecuaciones diferenciales, junto con sus condiciones de frontera e inicial, tanto en arranque como en paro de flujo cortante:

Sistema de ecuaciones diferenciales

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{d}{dt}\tau_{pxx}=2\tau_{pxy}\lambda_1\dot{\gamma}_0-\frac{f_T}{\lambda_1}\tau_{pxx},\\ &\frac{d}{dt}\tau_{pyy}=-\frac{f_T}{\lambda_1}\tau_{pyy},\\ &\frac{d}{dt}\tau_{pzz}=-\frac{f_T}{\lambda_1}\tau_{pzz},\end{aligned}} \qquad (A.42)$$

$$\frac{d}{dt}\tau_{pxy} = \eta_0(1-\beta)\dot{\gamma}_0 + \tau_{pyy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 - \frac{f_T}{\lambda_1}\tau_{pxy.}$$

Condiciones de frontera e inicial en arranque de flujo cortante:

$$C.F.\ \ y = H;\ \ \dot{\gamma}_0 > 0 \qquad (A.43)$$

$C.I.$

$$\begin{bmatrix} \tau_{pxx}\ (0) \\ \tau_{pyy}\ (0) \\ \tau_{pzz}\ (0) \\ \tau_{pxy}\ (0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad (A.44)$$

Condiciones de frontera e inicial en paro de flujo cortante:

$$C.F.\ \ y = H;\ \ \dot{\gamma}_0 = 0 \qquad (A.45)$$

$C.I.$

$$\begin{bmatrix} \tau_{pxx}\ (0) \\ \tau_{pyy}\ (0) \\ \tau_{pzz}\ (0) \\ \tau_{pxy}\ (0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{2\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy}}{f_\tau} \\ 0 \\ 0 \\ \dfrac{\tau_{pyy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 + \eta_{p0}\dot{\gamma}_0}{f_\tau} \end{bmatrix} \qquad (A.46)$$

Modelo PTT

El parámetro de estructura interna (f_T) para el modelo PPT es el mismo que en EPTT $(A.36)$.

$$f_T\begin{pmatrix} \tau_{pxx} & \tau_{pxy} & 0 \\ \tau_{pxy} & \tau_{pyy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{pzz} \end{pmatrix} + \lambda_1\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \tau_{pxx} & \tau_{pxy} & 0 \\ \tau_{pxy} & \tau_{pyy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{pzz} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 2\tau_{pxy} & \tau_{pyy} & 0 \\ \tau_{pyy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\lambda_1\dot{\gamma}_0 \qquad (A.47)$$

$$+\frac{1}{2}\xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\begin{pmatrix} 2\tau_{pxy} & \tau_{pxx}+\tau_{pyy} & 0 \\ \tau_{pxx}+\tau_{pyy} & 2\tau_{pxy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \eta_{p0}\begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_0 & 0 \\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \tau_{sxx} & \tau_{sxy} & 0 \\ \tau_{sxy} & \tau_{syy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{szz} \end{pmatrix} = \eta_s\begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_0 & 0 \\ \dot{\gamma}_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Separando ecuaciones de $(A.47)$:

$$f_T\tau_{pxx} + \lambda_1\frac{d}{dt}\tau_{pxx} - 2\tau_{pxy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 + \xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy} = 0, \qquad (A.48)$$

$$f_T\tau_{pyy} + \lambda_1\frac{d}{dt}\tau_{pyy} + \xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy} = 0, \qquad (A.49)$$

$$f_T\tau_{pzz} + \lambda_1\frac{d}{dt}\tau_{pzz} = 0, \qquad (A.50)$$

$$f_T\tau_{pxy} + \lambda_1\frac{d}{dt}\tau_{pxy} - \tau_{pyy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 + \frac{1}{2}\xi\lambda_1\dot{\gamma}_0(\tau_{pxx}+\tau_{pyy}) = \eta_{p0}\dot{\gamma}_0, \qquad (A.51)$$

$$\tau_{sxy} = \eta_s\dot{\gamma}_0. \qquad (A.52)$$

De igual manera que en los modelos de LPTT y EPTT, en el modelo de PTT, el sistema de ecuaciones diferenciales se vuelve un sistema acoplado; por lo que para resolver dicho sistema se utiliza un método numérico. A continuación, se plantea el sistema de ecuaciones diferenciales, junto con sus condiciones de frontera e inicial, tanto en arranque como en paro de flujo cortante:

Sistema de ecuaciones diferenciales

$$\boxed{\begin{aligned} &\frac{d}{dt}\tau_{pxx} = 2\tau_{pxy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 - \xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy} - \frac{f_T}{\lambda_1}\tau_{pxx}, \\ &\frac{d}{dt}\tau_{pyy} = -\xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy} - \frac{f_T}{\lambda_1}\tau_{pyy}, \\ &\frac{d}{dt}\tau_{pzz} = -\frac{f_T}{\lambda_1}\tau_{pzz}, \\ &\frac{d}{dt}\tau_{pxy} = \eta_0(1-\beta)\dot{\gamma}_0 + \tau_{pyy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 - \frac{1}{2}\xi\lambda_1\dot{\gamma}_0(\tau_{pxx}+\tau_{pyy}) - \frac{f_T}{\lambda_1}\tau_{pxy}. \end{aligned}} \qquad (A.53)$$

Condiciones de frontera e inicial en arranque de flujo cortante:

$$C.F.\ \ y = H;\ \ \dot{\gamma}_0 > 0 \tag{A.54}$$

$C.I.$

$$\begin{bmatrix} \tau_{pxx}\ (0) \\ \tau_{pyy}\ (0) \\ \tau_{pzz}\ (0) \\ \tau_{pxy}\ (0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{A.55}$$

Condiciones de frontera e inicial en paro de flujo cortante:

$$C.F.\ \ y = H;\ \ \dot{\gamma}_0 = 0 \tag{A.56}$$

$C.I.$

$$\begin{bmatrix} \tau_{pxx}\ (0) \\ \tau_{pyy}\ (0) \\ \tau_{pzz}\ (0) \\ \tau_{pxy}\ (0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{2\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy} - \xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy0}}{f_\tau} \\ \dfrac{-\xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\tau_{pxy0}}{f_\tau} \\ 0 \\ \dfrac{\tau_{pyy}\lambda_1\dot{\gamma}_0 - \frac{1}{2}\xi\lambda_1\dot{\gamma}_0\left(\tau_{pxx0} + \tau_{pyy0}\right) + \eta_{p0}\dot{\gamma}_0}{f_\tau} \end{bmatrix} \tag{A.57}$$

Step-Strain

Definición del parámetro de estructura interna en términos de viscosidad

$$f = \frac{\eta_0}{\eta_p} = \frac{\eta_{p0} + \eta_s}{\eta_p} \tag{A.58}$$

Despejando la viscosidad de la parte polimérica η_p de la Ec. (A.58):

$$\eta_p = \frac{\eta_{p0} + \eta_s}{f} \tag{A.59}$$

Definiendo la viscosidad aparente de acuerdo al método de EVSS:

$$\eta = \eta_p + \eta_s \tag{A.60}$$

Sustituyendo la Ec. (A.59) en la Ec. (A.60):

$$\boxed{\eta = \frac{\eta_{p0} + \eta_s}{f} + \eta_s} \qquad (A.61)$$