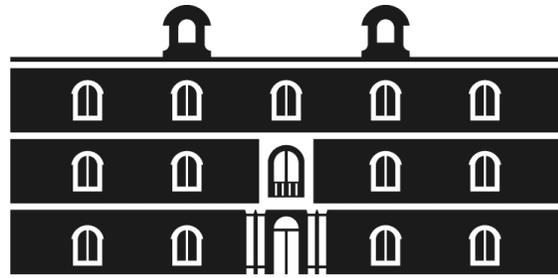


Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



**industriales**  
etsii UPCT

Estudio y Medición de la Reología  
Tangencial sobre los Polímeros  
Poliestireno y Polipropileno.

**Titulación:** Ingeniería Industrial

**Alumno/a:** Gertrudis García Ramírez

**Director/a/s:** Juan Ignacio Moreno Sánchez

Cartagena, 26 de Julio de 2012

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1- ¿Qué es la reología?.....	3
1.2-Comportamiento de la materia.....	3
A)    La “Teoría de la elasticidad” .....	3
B)    Líquidos viscosos. ....	12
1.3- Fluidos No Newtonianos.....	19
1.3.1.-Variación con la velocidad de deformación.....	20
1.3.2.-Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla. ....	23
1.4- Fluidos viscoelásticos. ....	26
Módulo de relajación. ....	26
El modelo viscoelástico lineal fue desarrollado del siguiente modo:.....	28
2.- OBJETIVOS.....	31
3.- MATERIALES Y MÉTODOS.....	33
3.1.- Equipos de medición en reología.....	33
3.1.1.- Reómetro capilar. ....	35
3.1.2.- Reómetro rotacional. ....	38
3.2. Parámetros influyentes sobre la viscosidad polimérica.....	48
3.2.1.- Efecto de la temperatura.....	48
3.2.2.- Efecto de la presión .....	51
3.2.3.- Influencia del peso molecular del polímero y su distribución .....	57
3.2.4.- Influencia de aditivos .....	61
3.3. Métodos a implantar.....	66
3.3.1.- Bagley y Rabinowitsch.....	66
3.3.2.- Regla de Cox-Merz .....	70
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	75
4.1.- Correcciones de Bagley y Rabinowitsch .....	75
4.2.- Influencia correcciones sobre procesos industriales .....	85
4.2.1.- Proceso de extrusión.....	85
4.2.2.- Inyección en molde. ....	90
4.3.- Regla de Cox-Merz .....	97

## ÍNDICE

4.3.1.- Ensayos y resultados obtenidos para los materiales objeto de estudio .....	97
4.3.2.- Artículos relacionados con aplicación actual de correlación de Cox-Merz.....	103
5.- CONCLUSIONES.....	107
6.- BIBLIOGRAFÍA.....	109
7.- ANEXOS.....	115
7.1.- Fichas características de los materiales objeto de estudio.....	115
Polipropileno (PP) Moplen HP501H.....	115
Polipropileno (PP) Moplen HP501L.....	116
Poliestireno (PS) Polystyrol 143E.....	117
Poliestireno (PS) Polystyrol 158K.....	119

## “ESTUDIO Y MEDICIÓN DE LA REOLOGÍA TANGENCIAL SOBRE LOS POLÍMEROS POLIESTIRENO Y POLIPROPILENO”

### 1.- INTRODUCCIÓN.

En el presente proyecto se lleva a cabo la determinación experimental de determinados parámetros relacionados con la reología de esfuerzos tangenciales, en los polímeros poliestireno y polipropileno, así como su comparación con determinados polímeros que puedan presentar alguna peculiaridad en las propiedades objeto de estudio.

Cabe señalar que, una caracterización reológica de determinada fiabilidad acerca del comportamiento de polímeros fundidos, será de gran importancia y notablemente relevante en referencia a casos prácticos.

Previo a la realización de ensayos, se expresan los posibles estados físicos en los que puede presentarse la materia y las desviaciones que presentan determinados materiales respecto de dicho comportamiento. En consecuencia, como desviación del comportamiento del sólido ideal, fue definida la “Teoría de la elasticidad” para definir el comportamiento del sólido elástico, por Robert Hooke (1678). Referido al extremo opuesto, respecto de la desviación del comportamiento del líquido ideal, describiendo por tanto el comportamiento del líquido viscoso, surgió el “Principia Mathematica”, por Newton (1687).

Todo esto queda definido con objeto de expresar que el comportamiento de polímeros fundidos será tanto viscoso como elástico, es decir, se caracterizan por ser materiales de comportamiento viscoelástico, un comportamiento de la materia intermedio, con lo que requiere de un análisis especial.

Por ello, la clave de la caracterización reológica de fluidos viscoelásticos, tales como los polímeros, en la mayoría de las situaciones es a través de la viscosidad tangencial y su dependencia con la velocidad de deformación o velocidad de cizalla, así como también se demostrará su dependencia con las variables temperatura y presión, además del efecto que generará el peso molecular de la propia molécula, y la presencia o no de aditivos.

Para la caracterización de las propiedades reológicas de los polímeros, la instrumentación usada son los reómetros capilar y rotacional debido a que, el primero es fundamentalmente empleado para mediciones a elevada velocidad de deformación, mientras que el segundo se emplea para los casos sometidos a baja velocidad de deformación.

En nuestro caso, se llevan a cabo mediciones tanto en estado estacionario como en estado transitorio, de modo que para el estado estacionario se llevan a cabo mediciones mediante el reómetro capilar para rangos de altas velocidades de deformación y mediante el reómetro rotacional de cono y plato para bajas velocidades de deformación.

# INTRODUCCIÓN

Respecto al estado transitorio, se llevan a cabo las mediciones mediante el reómetro rotacional de plato y plato, para todo el rango de velocidades.

Consecuencia del comportamiento fluido de los polímeros al describir un flujo sobre un capilar estrecho, como es el caso del reómetro capilar, se asumen errores referidos a la caída de presión en el citado capilar, así como errores asociados al efecto de deslizamiento sobre las paredes de éste. Dichos errores pueden suponerse despreciables de modo genérico, sin embargo, se demuestra tienen especial importancia en determinadas aplicaciones industriales.

Por ello, se lleva a cabo en el presente proyecto el estudio de la corrección de Bagley – Rabinowitsch (1957), teniendo en cuenta la caída de presión y el deslizamiento del fluido sobre las paredes del capilar.

Para dicho estudio, se realizan ensayos sobre los siguientes componentes, cuyas fichas características se encuentran en el anexo 7.1:

- Polipropileno (PP) Moplen HP501L
- Polipropileno (PP) Moplen HP501H
- Poliestireno (PS) Polystyrol 143E
- Poliestireno (PS) Polystyrol 158K

Al realizar los ensayos sobre los citados materiales de poliestireno y polipropileno, nos encontramos con que, en el caso en que empleamos reómetros de tipo capilar, es necesario llevar a cabo la corrección de los resultados obtenidos. Además, nos encontramos con casos en los que es difícil el llevar a cabo mediciones de la viscosidad en estado estacionario, a elevados gradientes de velocidad, debido a la posibilidad de ruptura de la muestra, flujos estacionarios, etcétera. Se llega por tanto a la conclusión de que, las mediciones llevadas a cabo mediante reómetros de tipo rotatorio, mediciones oscilatorias, son más relevantes que las realizadas por reómetros de tipo capilar, en la mayoría de casos.

En consecuencia, se introducirá la denominada regla de Cox-Merz (1958), con objeto de obtener una correlación entre la viscosidad y la velocidad de deformación polimérica en estado estacionario, y la viscosidad compleja y la velocidad de rotación en el caso dinámico. De dicho modo, se obtiene una correlación en el comportamiento del polímero objeto de estudio, para todo el rango de velocidades, dejando de ser necesaria la utilización de reómetros capilares para la determinación del comportamiento fluido, cuando éste es sometido a elevadas velocidades de deformación, en estado estacionario.

Se llevará a cabo, por tanto, el estudio de la aplicabilidad de la regla de Cox-Merz para los polímeros sometidos a ensayo, indicando su mayor o menor grado de correspondencia, así como de qué factores depende.

Finalmente, además de todo lo expresado previamente, se expresará la importancia del estudio reológico de materiales poliméricos a la hora de llevar a cabo determinadas operaciones en la industria, en las que las aproximaciones de deslizamiento sobre las paredes y caída de

presión en el capilar no son despreciables, sino que pueden llevar a error. Los procesos industriales a los que nos referimos son:

- Extrusión
- Inyección por molde

## 1.1- ¿Qué es la reología?

La Real Academia española define reología como: “estudio de los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos”.

Una definición más moderna expresa que la reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación, en los materiales que son capaces de fluir.

Pero en su origen, reología es una palabra introducida por Eugene Bingham (1916), referida precisamente al estudio de la deformación y el fluir de la materia, en condiciones especificadas.

## 1.2-Comportamiento de la materia.

Los extremos clásicos que definen el comportamiento de la materia vienen definidos por el sólido ideal y el líquido ideal.

Un ejemplo de sólido ideal es el caso del acero, puesto que presenta una estructura cuyos átomos se orientan definiendo un sólido estable y rígido. En el caso de que se someta a deformación a dicho sólido, su respuesta consistirá en el almacenamiento de la energía, manteniendo por tanto su forma inicial.

En el caso de líquido ideal, un ejemplo sería el caso del agua, con los átomos constituyendo una estructura débil de líquido, con lo que al ser sometido a cualquier tipo de esfuerzo tangencial no será capaz de permanecer en reposo, sino que fluirá, perdiendo su forma inicial, disipando energía.

Es preciso indicar, sin embargo, que una enorme cantidad de materiales presentarán un comportamiento que se desvía de éstos extremos clásicos definidos.

Así, la desviación del comportamiento de la materia respecto al sólido ideal viene definido por la “Teoría de la elasticidad”, desarrollada por Robert Hooke (1678) y la desviación respecto del líquido ideal viene definida por el comportamiento viscoso de los fluidos definido por Newton (1687) en su famoso “Principia Mathematica” respectivamente.

- A) **La “Teoría de la elasticidad”** viene definida por la ley que Robert Hooke obtuvo a partir de sus ensayos realizados a partir de masas unidas a muelles o a cables de gran longitud, tal y como se observa en la Figura 1.2.1:

## INTRODUCCIÓN

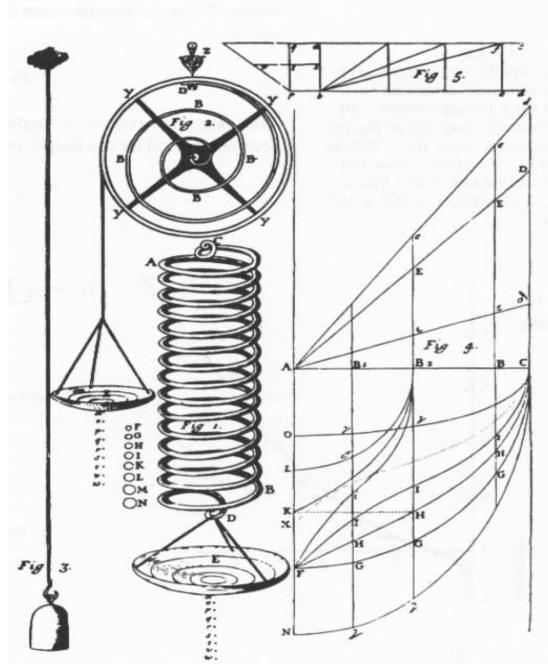


Figura 1.2.1. Algunos de los experimentos que Hooke usó para establecer su ley de extensión, Hooke (1678).

Los experimentos llevados a cabo por Hooke, consistían en colocar el doble de peso en los muelles y en el cable de longitud, con lo que la extensión de los mismos se doblaba, es decir, era proporcional al incremento de carga al que se sometían.

A partir de dichos resultados obtuvo la conocida ecuación de Hooke, la cual describe fielmente el comportamiento del sólido elástico ideal, siendo por tanto la ecuación constitutiva que describe el comportamiento de los mismos.

Sin embargo, si usaba una longitud de cable distinta o diámetros diferentes para el mismo material, se encontraban distintas constantes de proporcionalidad. Por lo tanto su constante no era solamente dependiente de las propiedades del material, sino también de la geometría particular del ensayo.

Para determinar la verdadera constante que relaciona la tensión a la que se somete el material con la deformación correspondiente Hooke tuvo que desarrollar los conceptos relacionados con la tensión ( $\sigma$ ) y deformación ( $\epsilon$ ), siendo ambos conceptos clave en reología.

Así, la relación que obtuvo, se puede escribir de la forma:

$$E \cdot \frac{\Delta GL}{L_0} = \frac{F}{A} = \sigma \quad (1.2.1)$$

# INTRODUCCIÓN

Donde:

$E$  → Constante característica del material, a la que denominó Módulo de Young o módulo de elasticidad (Pa).

$F/A$  → Esfuerzo (Stress), denotado con la letra  $\sigma$  (dirección normal a la superficie) ó  $\tau$  (tangente a la superficie), en unidades de presión (Pa).

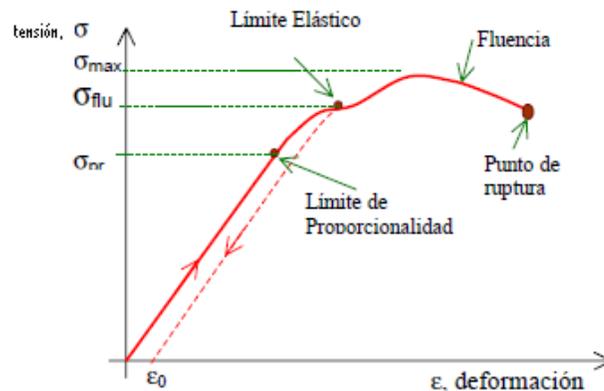
$\Delta L/L_0$  → Deformación unitaria (Strain), denotado con la letra  $\varepsilon$ , magnitud adimensional.

Con esta notación, la expresión (1.2.1) se puede escribir como:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1.2.2)$$

Queda entonces definido el comportamiento elástico de un cuerpo sólido mediante las citadas ecuaciones (1.2.1) y (1.2.2).

En la Figura 1.2.2 que aparece a continuación, se muestra una curva típica de la deformación de un cuerpo sólido con respecto al esfuerzo tangencial aplicado.



*Figura 1.2.2. Diagrama tensión-deformación de un cuerpo sólido, consecuencia de aplicación de esfuerzo tangencial.*

En dicha Fig. 1.2.2 pueden diferenciarse dos zonas, elástica y plástica, en las que el material describe comportamientos claramente diferenciados:

La zona elástica es aquella en la que la deformación del sólido es reversible, es decir, si cesa la aplicación de la fuerza, el sólido vuelve a su configuración inicial.

En contra, la zona de deformación plástica, es aquella en la cual el material, tras la aplicación de una fuerza, sufrirá una deformación respecto de su situación inicial, no siendo por tanto capaz de recuperar su estado o configuración característico, previo a la aplicación de la carga.

La zona de deformación elástica está comprendida entre la situación en la que el material se encuentra sin someter a ningún esfuerzo ( $\sigma = 0$ ), hasta que el material se somete a la tensión de fluencia ( $\sigma_{flu} = \sigma_y$ ).

Cabe diferenciar además que, dentro de la zona elástica podemos distinguir la zona en la que la tensión aplicada es proporcional a la deformación producida, zona cuyo valor de tensión límite es  $\sigma_{pr}$ . En esta zona, la tensión generada por las sollicitaciones aplicadas a una determinada superficie y la deformación producida, se relacionarán a través de la constante de proporcionalidad denominada módulo de Young (E), a través de la citada Ley de Hooke. A partir del valor límite de tensión de proporcionalidad citado, la relación entre la tensión y la deformación del material dejan de ser lineales, de modo que quedan relacionadas a través de ecuaciones constitutivas en función del módulo de elasticidad (comportamiento neo-Hookeano).

A partir del límite de elasticidad o de fluencia ( $\sigma_{flu} = \sigma_y$ ), nos encontramos en la zona plástica, en la que la deformación del material no será reversible, es decir, el material no volverá a su estado inicial. En esta zona de comportamiento, se relacionará la tensión y la deformación producida a través de la ecuación de Datsko (1966).

Así pues, de lo citado puede extraerse que, en la zona de comportamiento elástico la Ley de Hooke no va a definir el comportamiento de determinados materiales con suficiente fidelidad.

Ello es debido a que en el año 1678, fecha en la que Hooke enunció sus teorías, materiales tales como el caucho reticulado no se encontraban disponibles, con lo que Hooke no pudo someterlos a estudio y describir el comportamiento de los mismos. Pues, si hubiese sido capaz de acceder a ese tipo de materiales, hubiese percibido cómo éstos describían un comportamiento que bien distaba del que él expresó en sus teorías.

El estudio de estos materiales de comportamiento particular, es de especial interés puesto que, al ser sometidos a ensayos de tracción o compresión, para pequeñas deformaciones cercanas a cero, la tensión es proporcional a dicha deformación, tal y como Hooke expresaba. Sin embargo, para deformaciones mayores, la tensión a la que el material se veía sometido, resultaba ser mayor que la predicha por la Ley de Hooke.

En consecuencia, y con objeto de conocer el verdadero comportamiento de materiales tales como el caucho, se sometió al mismo a ensayos de tracción y compresión, quedando el comportamiento experimental observado, tal y como puede observarse en la expresión 1.2.3:

$$T_{11} = G \cdot \left( \alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (1.2.3)$$

Donde:

$T_{11}$  → Fuerza normal dividida por el área ( $T_{11} = \sigma_{11} = F/A$ )  
 $G$  → Módulo de elasticidad.

# INTRODUCCIÓN

$\alpha$  → Longitud del ensayo previo a deformación dividido de la longitud del mismo tras el ensayo, tal que  $\alpha = L/L'$

Respecto al ensayo realizado a un material de características similares a las del caucho, que es sometido a esfuerzo de cizalla, entre dos platos paralelos mantenidos a una separación constante igual a  $x_2$ , obtenemos que la variación de la tensión cortante es lineal con la deformación a lo largo de un amplio rango.

Aunque, no hemos de olvidar la influencia de las componentes normales de la tensión, definidos por la diferencia  $T_{11} - T_{22}$ , actuando sobre el ensayo sometido a grandes deformaciones.

En el caucho, la tensión normal es función de la deformación de cizalla al cuadrado, con lo que queda definida por:

$$T_{11} - T_{22} = G \cdot \gamma^2 \quad (1.2.4)$$

Expresión donde la deformación de cizalla  $\gamma$ , es definida como el desplazamiento en la superficie superior del bloque a lo largo de su espesor:

$$\gamma = \frac{s}{x_2} \quad (1.2.5)$$

En cambio, la tensión tangencial es lineal en deformaciones de cizalla, con el mismo coeficiente:

$$T_{21} = G \cdot \gamma \quad (1.2.6)$$

Estas aparentemente diferencias respecto de la Ley de Hooke, aparecen definidas cuando dicha ley se escribe apropiadamente en tres dimensiones. En dicho caso, se llegará a las mismas conclusiones que las definidas con la expresión 1.2.3 (en el caso de tensión normal) y a la expresión 1.2.4 (en el caso de esfuerzos de cizalla).

Dicho estado tridimensional de las fuerzas y tensiones de la deformación en cualquier punto de un cuerpo, se basa en tratamientos matemáticos complejos, en los que teorías desarrolladas por Malvern (1969), o Spiegel (1968), eran por el momento de gran utilidad. Si bien, cabe señalar que el estudio en estado tridimensional quedó únicamente completada hacia los 1820s por Cauchy.

Sin embargo, en dicho periodo, el estudio del comportamiento de materiales como es el caso de los metales y la cerámica, cuya ruptura o punto de fluencia son dados a pequeñas deformaciones, era de gran interés. Pero a la hora de llevar a cabo dicho estudio, surgía la problemática de que únicamente existían tensores (matrices que expresan las tensiones o deformaciones en tres dimensiones) para pequeñas deformaciones, donde términos como  $\gamma^2$  no

aparecen, con lo que la definición del comportamiento de este tipo de materiales dejaba de ser suficientemente real.

Como solución al problema planteado, fue Rivlin (1948), el que desarrolló el modelo de comportamiento definido por Hooke, obteniendo la denominada ecuación constitutiva Hookeana, también denominado modelo neo-Hookeano.

En éste modelo, mediante el uso del tensor de deformación ( $B$ ), se obtiene de un modo sencillo la solución buscada. Consiste pues en considerar que la tensión en cualquier punto del material es linealmente proporcional a la deformación y, si el material es isotrópico (tiene la misma proporcionalidad en todas las direcciones), entonces la tensión adicional debida a la deformación será un número constante de veces la deformación:

$$T = G \cdot B \Leftrightarrow T = -p \cdot I + G \cdot B \quad (1.2.7)$$

Donde:

$T$  → Es el tensor que recoge las tensiones aplicadas, siendo una matriz simétrica en todo caso. De sus componentes, hemos de tener en cuenta que:

- $T_{ii}$  → Indican tensión normal
- $T_{ij}, T_{ji}$  → Indican tensión tangencial

$G$  → Es un escalar, igual al módulo de elasticidad ya definido.

$B$  → Es el tensor de deformaciones, obtenido de la eliminación de la componente referida a la rotación de la matriz inicial de deformación ( $F$ ), de modo que:  $B = FF^T$

$p$  → Es el tensor de la presión, que solo actuará en la dirección normal al elemento objeto de estudio, y el sentido negativo indica que es compresión.

El modelo neo-Hookeano puede traducirse, en el caso de extensión uniaxial, en lo siguiente:

La deformación es afín, lo que implica que el cambio en  $x_1$  es proporcional a los cambios en el exterior del elemento de ensayo. Así, las funciones de desplazamiento son:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{\Delta x_1}{\Delta x_1'} \cdot x_1' = \alpha_1 \cdot x_1' \\ x_2 &= \frac{\Delta x_2}{\Delta x_2'} \cdot x_2' = \alpha_2 \cdot x_2' \\ x_3 &= \frac{\Delta x_3}{\Delta x_3'} \cdot x_3' = \alpha_3 \cdot x_3' \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

## INTRODUCCIÓN

Teniendo en cuenta que la deformación es igual a:

$$F_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial x_j},$$

Obtenemos el tensor inicial de deformación (incluyendo el efecto de rotación):

$$F_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix} \quad (1.2.9)$$

Donde  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  han de quedar relacionados, de modo que:

a) Debido a que la extensión es uniaxial, será simétrica, con lo que  $\alpha_1 = \alpha_2$ .

b) Si el material es incompresible, entonces el volumen permanecerá constante, lo que implica que  $\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 = 1 \rightarrow \alpha_1 \cdot \alpha_2^2 = 1 \rightarrow \alpha_2 = \frac{1}{\alpha_1^{1/2}}$ , de modo que:

$$F_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1^{-1/2} \end{bmatrix} \quad (1.2.10)$$

Así los componentes de la tensión en función de la Ley neo-Hookeana, quedan del siguiente modo:

$$T_{11} = -p + G \cdot \alpha_1^2 \quad (1.2.11)$$

$$T_{22} = T_{33} = -p + \frac{G}{\alpha_1} \quad (1.2.12)$$

En el caso en que no haya tracción en los lados del bloque, obtendremos que  $T_{22} = T_{33} = 0$ , con lo que  $p = G/\alpha_1$ .

Si sustituimos el valor obtenido para la presión en la ecuación 1.2.11, obtendremos:

$$\frac{f_1}{a_1} = T_{11} = G \cdot \left( \alpha_1^2 - \frac{1}{\alpha_1} \right), \quad (1.2.3^*)$$

Expresión deducida previamente a partir de los resultados experimentales, previamente indicado en ecuación (1.2.3).

## INTRODUCCIÓN

Procediendo de modo equivalente, en el caso de la cizalla simple, obtendremos también los mismos resultados que los predichos en función de datos experimentales en la ecuación (1.2.4).

Con esto, decir que la Ley de Hooke estaba basada en principios ciertos, con el único problema de la no descripción en tres dimensiones y la asunción de que la relación entre tensión aplicada y deformación es lineal, lo cual es cierto, pero no en todos los casos.

Finalmente, expresar que el modelo neo-Hookeano da una relación más específica que la dada por la Ley de Hooke, pero no perfecta. Pues aunque la expresión usada es más sofisticada, la tensión sigue siendo proporcional a la deformación, lo cual no sucede en determinados materiales como es el caso del caucho.

Dicho modelo podrá pues generalizarse, expresando el estrés ejercido sobre el material como una función de la deformación, obteniendo el denominado modelo general de sólidos elásticos:

$$T = f(B) \quad (1.2.13a)$$

Extendiendo dicho modelo en series de potencias, obtendremos:

$$T = f_0 \cdot B^0 + f_1 \cdot B + f_2 \cdot B^2 + \dots \quad (1.2.13b)$$

Donde  $B^0 = I$  (matriz identidad) y  $f_i$  son constantes escalares. El teorema de Cayley Hamilton (Chadwich, 1976) expresa que todo tensor ha de satisfacer su propia ecuación característica, lo que nos va a permitir escribir:

$$B^3 - I_B \cdot B^2 + II_B \cdot B - III_B \cdot I = 0 \quad (1.2.14a)$$

Siendo  $I_B$ ,  $II_B$  y  $III_B$  las tres invariantes del tensor  $B$  del sistema definido.

Para la correcta comprensión del modo de cálculo de las invariantes del tensor  $B$  del sistema definido, se muestra de modo teórico el modo de cálculo de las invariantes del tensor  $T$  de un sistema:

$$\det(T - \sigma \cdot I) = \det \begin{bmatrix} T_{11} - \sigma & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} - \sigma & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} - \sigma \end{bmatrix} = 0 \quad (Ej.1)$$

De modo que expandiendo el determinante al campo de la ecuación característica de la matriz, obtenemos:

## INTRODUCCIÓN

$$\sigma^3 - I_T \cdot \sigma^2 + II_T \cdot \sigma - III_T = 0 \quad (\text{Ej.2})$$

Donde, la determinación de las invariantes de la ecuación característica del tensor T se corresponde con:

$$\begin{aligned} I_T &= \text{tr}T = T_{11} + T_{22} + T_{33} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \\ II_T &= \frac{1}{2} \cdot [I_T^2 - \text{tr}T^2] = \\ T_{11} \cdot T_{22} + T_{11} \cdot T_{33} + T_{22} \cdot T_{33} - T_{12} \cdot T_{21} - T_{13} \cdot T_{31} - T_{23} \cdot T_{32} &= \quad (\text{Ej.3}) \\ \sigma_1 \cdot \sigma_2 + \sigma_1 \cdot \sigma_3 + \sigma_2 \cdot \sigma_3 & \\ III_T &= \det T = \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot \sigma_3 \end{aligned}$$

Una vez introducido el ejemplo de cálculo de las invariantes de la ecuación característica de un tensor, indicar que la ecuación 1.2.14<sup>a</sup>, podrá expresarse también en función de  $B^4$  y potencias superiores, en términos de potencias inferiores e invariantes de B. Por ello es que, una alternativa a dicha ecuación 2.2.14a es la obtenida multiplicándola por  $B^{-1}$  de modo que se usará el resultado con objeto de eliminar  $B^2$  obteniendo:

$$B^3 = (I_B^2 - II_B) \cdot B + (III_B - I_B \cdot II_B) \cdot I + I_B \cdot III_B \cdot B^{-1} \quad (1.2.14b)$$

Esta última forma fue empleada por Rivlin (1948, 1956) de modo que redujo la ecuación (2.2.13b) a la siguiente:

$$T = g_0 \cdot I + g_1 \cdot B + g_2 \cdot B^{-1} \quad (1.2.15)$$

Donde, cabe señalar,  $g_i$  son funciones escalares de las invariantes del tensor B, y en el caso en que el material objeto de estudio sea incompresible, entonces  $g_0 = -p$  (presión hidrostática).

Por tanto, puede expresarse que, para un sólido elástico general, incompresible e isotrópico, la ecuación 1.2.15 puede ser descrita mediante dos escalares, función de las dos primeras invariantes del tensor B. Pues, la tercer invariante será igual a la unidad, consecuencia de ser material incompresible ( $III_B = 1$ ).

El resultado obtenido se corresponde con las ecuaciones denominadas funciones materiales:

$$T = -p \cdot I + g_1(I_B, II_B) \cdot B + g_2(I_B, II_B) \cdot B^{-1} \quad (1.2.16)$$

Como puede observarse, a partir del modelo general de sólidos elásticos puede extraerse que el modelo neo-Hookeano es un caso especial en el que  $g_2 = 0$  y  $g_1 = G$  (constante de un material singular).

- B) **Líquidos viscosos.** El otro caso extremo de comportamiento de la materia viene definido por los líquidos viscosos, cuyo comportamiento, como ya hemos expresado previamente, viene definido por Newton en su famoso “Principia Mathematica” donde expresa la idea básica para un líquido viscoso.

Dicho comportamiento viene expresado de modo que la “resistencia” de los fluidos significa tensión local y gradiente o variación de velocidad con la posición en el fluido significa “velocidad por cuyas partes del fluido son separadas”. Además, la proporcionalidad entre ellos viene determinada por la viscosidad “ausencia de deslizamiento”.

En una dimensión, el principio se define a partir de la expresión:

$$\tau_{yx} = \eta \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (1.2.17)$$

Al igual que Hooke, Newton se fundamentó en un principio físico completamente cierto, pero sin adaptación al estado tridimensional. Así, la teoría de Hooke se estableció como un verdadero principio, con mayor adaptabilidad con la realidad, cuando Stokes (1845) lo escribió como un modelo matemático en tres dimensiones.

Fue en 1840s cuando Poiseuille probó que Newton ya había definido lo que Stokes redactó, pues éste último se dedicó simplemente a la adaptación al modelo capilar de los datos obtenidos por Newton.

Couette (1890) también probó la relación empleando su instrumento que consistía en dos cilindros concéntricos y encontró que los resultados se adecuaban con las viscosidades que midió mediante experimentos en flujo capilar.

Tras la descripción del instrumento de Couette, fue posible el estudio de una variedad muy amplia de fluidos, con lo que enseguida probaron que no todas las suspensiones coloidales y disoluciones de fluidos obedecen la relación simple establecida hasta el momento, entre esfuerzo cortante y velocidad de deformación, a través de la viscosidad.

En principio, se definió el flujo de fluidos Newtonianos mediante la ley extendida a las tres dimensiones, de modo que el resultado obtenido fue:

$$\tau = \eta \cdot 2 \cdot D \Leftrightarrow T = -p \cdot I + \eta \cdot 2 \cdot D \quad (1.2.18)$$

Donde:

T → Tensión tangencial.  
η → Viscosidad tangencial.

## INTRODUCCIÓN

2D → Es el tensor referido a la velocidad de deformación, obviando el efecto de rotación.

$2\mathbf{D} = \mathbf{L} + \mathbf{L}^T$ , de modo que  $\mathbf{L}$  es el tensor de deformación total.

- Expresar además que  $\Delta \mathbf{v} = \mathbf{L}^T = \frac{\partial v_j}{\partial x_i}$

p → Tensor referido a la presión, que al igual que en el caso de sólido elástico, solo actuará en la superficie normal al objeto de estudio, y se considera negativa porque es compresión.

En este caso vamos a mostrar un ejemplo de la definición del flujo para cizalla simple.

Aquí las capas del fluido se deslizan sobre sí mismas, describiendo el flujo. Su comportamiento viene definido mediante las siguientes funciones de desplazamiento:

$$\begin{aligned}x_1' &= x_1 - \gamma \cdot x_2 \\x_2' &= x_2 \\x_3' &= x_3\end{aligned}\quad (1.2.19)$$

Siendo  $\gamma$  la deformación de cizalla ya definida en la ecuación 1.1.5 mediante  $\gamma = s/x_2$ , que indica el flujo de la capa superior a lo largo de todo el espesor del fluido.

Tomando derivadas del desplazamiento en función del tiempo, obtendremos el gradiente de velocidad que andamos buscando:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x_1}{\partial t} &= \frac{\partial \gamma}{\partial t} \cdot x_2 = \dot{\gamma} \cdot x_2 = v_1 \\v_2 &= v_3 = 0\end{aligned}\quad (1.2.20)$$

De dicho modo, el tensor de deformación total  $L_{ij}$  tendrá una única componente:

$$L_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\quad (1.2.21)$$

La variación de la deformación de cizalla respecto del tiempo es llamada velocidad de cizalla, y se corresponde con  $\dot{\gamma} = \frac{\partial v_1}{\partial x_2}$ .

## INTRODUCCIÓN

Nótese que el tensor que nos es de utilidad es el gradiente de velocidad  $\Delta v = L^T$ , puesto que es el que aparece en la expresión del flujo de fluidos Newtonianos definida previamente, con lo que es de interés obtener:

$$(\Delta v)_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.2.22)$$

Podemos apreciar que, en contraste con el tensor de tensiones, el obtenido en este caso referido al gradiente de velocidad de deformación de un fluido, no tiene el por qué ser simétrico.

De igual modo, en este caso, y al igual que en el del comportamiento de sólidos elásticos, el tensor F de gradiente de velocidad tendrá una componente debida a la rotación cuyo principal objetivo, a efectos de cálculos referidos al material objeto de estudio, es eliminarla.

Tras una serie de cálculos aplicados al tensor L, se obtiene que la parte referida al gradiente de velocidad, excluyendo la rotación queda:

$$2 \cdot D = L + L^T = (\Delta v)^T + (\Delta v) = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.2.23)$$

Con lo que, aplicando la extensión de la ley de Newton en tres dimensiones, a un fluido sometido a un flujo constante de cizalla simple, obtendremos que el esfuerzo tangencial al que se ve sometido se corresponde con:

$$T_{ij} = -p \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \eta \cdot \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.2.24)$$

De dicho modo, la tensión tangencial se reduce a:

$$T_{12} = \tau_{12} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.2.25)$$

Como puede observarse, la única tensión normal en cizalla constante de un fluido Newtoniano incompresible, es la presión arbitraria hidrostática.

## INTRODUCCIÓN

Señalar que la ecuación constitutiva de Newton es la más simple que existe para la descripción del flujo de líquidos viscosos, dando lugar a la base de la mecánica de todos los fluidos.

Por ello, cuando nos enfrentamos a un problema acerca de la caracterización de fluidos, el primer modelo con el que hemos de tratar de describir dicho flujo, es con el Newtoniano.

Aunque, obviamente podremos encontrarnos con determinados fluidos, cuyo comportamiento es más complejo del que es posible definir con el modelo de Newton, siendo en consecuencia éste último apropiado únicamente para la descripción del comportamiento reológico de polímeros de bajo peso molecular e incluso de polímeros de elevado peso molecular, en el caso en que éstos presenten velocidades de deformación considerablemente pequeñas.

Por ello es que, en función de la gran variedad de comportamientos fluidos, se han desarrollado un gran número de modelos en función de la dependencia de la velocidad de deformación con el esfuerzo tangencial al que se somete el fluido. Todos estos modelos constituyen la ley general del flujo de líquidos viscosos.

Podemos apreciar cómo el modelo general que describe el comportamiento de líquidos viscosos presenta gran similitud con el modelo que hemos introducido anteriormente respecto al comportamiento del sólido elástico:

$$T = f(2 \cdot D) \quad (1.2.26)$$

De modo que, expresado siguiendo series de funciones expansivas de potencias:

$$T = f_0 + f_1 \cdot D^1 + f_2 \cdot D^2 + \dots \quad (1.2.27)$$

Donde  $D^0 = I$  (matriz identidad) y, para fluidos incompresibles  $f_0 = -p$  (presión hidrostática).

De nuevo, la serie puede aproximarse al teorema de Cayley Hamilton (Chadwick, 1976), obteniendo:

$$T = -p \cdot I + \eta_1 \cdot 2 \cdot D + \eta_2 \cdot (2 \cdot D)^2 \quad (1.2.28)$$

Donde  $\eta_1$  y  $\eta_2$  son funciones escalares de las tres invariantes de  $2 \cdot D$ :

$$T = -p \cdot I + \eta_1(II_{2 \cdot D}, III_{2 \cdot D}) \cdot 2 \cdot D + \eta_2(II_{2 \cdot D}, III_{2 \cdot D}) \cdot (2 \cdot D)^2 \quad (1.2.29)$$

Esta ecuación constitutiva es también conocida como la ecuación de fluidos de Reiner-Rivlin (1948).

## INTRODUCCIÓN

La ecuación del flujo Newtoniano es un caso específico de la ecuación general de flujo viscoso, en el que  $\eta_1(II_{2,D}, III_{2,D}) = \eta$  y la constante  $\eta_2 = 0$ .

El término  $\eta_2$  tiende a los valores de la tensión normal en flujos tangenciales constantes, pero desgraciadamente no se corresponde con suficiente fidelidad a las observaciones experimentales.

Teniendo en cuenta que en la mayoría de los casos el valor del término  $\eta_2$  nos lleva a la obtención de resultados erróneos, es generalmente descartado. En consecuencia, el modelo general de fluidos viscosos se reduce a:

$$T = -p \cdot I + \eta(II_{2,D}, III_{2,D}) \cdot 2 \cdot D \quad (1.2.30)$$

Donde, debido a que la mayoría del trabajo en reología se ha desarrollado con flujos tangenciales simples, en los que la tercera invariante se demuestra que es nula ( $III_{2,D} = 0$ ), con lo que el modelo general de fluidos viscosos se asume función única de la segunda invariante  $\eta(II_{2,D})$ :

$$T = -p \cdot I + \eta(II_{2,D}) \cdot 2 \cdot D \Leftrightarrow \tau = 2 \cdot \eta(II_{2,D}) \cdot D \quad (1.2.31)$$

En consecuencia, se han definido severas expresiones para la segunda invariante del tensor  $2 \cdot D$ , de las cuales, podemos señalar como más importantes:

- Ley de potencias.

La denominada ley de potencias ha sido ampliamente empleada en modelos de procesado de materiales poliméricos (e.g., Middleman, 1977; Tadmor and Gogos, 1979; Tanner, 1985; Bird et al., 1987)

Dicha ley se corresponde con la forma más empleada para la definición de la segunda invariante de las ecuaciones constitutivas que definen el flujo de líquidos viscosos.

$$\tau_{ij} = m |II_{2,D}|^{(n-1)/2} \cdot (2 \cdot D_{ij}) \quad (1.2.32)$$

Generalmente esta ecuación es empleada para los flujos tangenciales simples, donde la segunda invariante toma el valor:

$$|II_{2,D}| = \dot{\gamma}^2$$

Con lo que para el flujo cortante constante la ley de potencias se convierte en:

$$\tau_{12} = \tau_{21} = m \cdot \dot{\gamma}^n \Leftrightarrow \eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.2.33)$$

Aunque, ha de tenerse en cuenta que para el resto de flujos, como el radial entre platos en reómetros rotacionales (e.g., Good et al., 1974), ha de usarse la expresión completa de la ecuación (1.2.32).

En el rango de la mayoría de líquidos poliméricos y dispersiones, la ley de potencias es una buena aproximación de los resultados obtenidos de la viscosidad frente al gradiente de velocidad.

Pero, una de las desventajas obvias de la ley de potencias es que falla en la descripción de la región de bajos gradientes de velocidad, puesto que el coeficiente  $n$  generalmente es inferior a la unidad, lo que lleva a que a gradientes de velocidad bajos,  $\eta$  tiende a valores infinitos en vez de tender a la constante  $\eta_0$ , como se observa experimentalmente.

- Cross Model

Con objeto de definir regiones de flujo Newtoniano para ambos gradientes de velocidad, altos y bajos, Cross (1965) propone:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K^2 \cdot |II_{2,D}|)^{(1-n)/2}} \quad (1.2.34)$$

Generalmente  $\eta_0 \gg \eta_\infty$ , con lo que cuando  $(II_{2,D})^{1/2} = \dot{\gamma}$  es muy pequeña,  $\eta$  tiende a  $\eta_0$ , aunque cabe señalar que para valores intermedios de  $\dot{\gamma}$ , el modelo de Cross tendrá una región de ley de potencias, definida por:

$$(\eta - \eta_\infty) \approx (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.2.35)$$

Donde:

$$M = K^{1-n}$$

Y en el caso en que

$$\eta \gg \eta_\infty \quad \rightarrow \quad \eta \approx \eta_0 \cdot m \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

Para gradientes de velocidad muy elevados, la parte derecha de la ecuación 2.1.35 se vuelve muy pequeña, y  $\eta$  tiende al límite máximo del gradiente de velocidad Newtoniano,  $\eta_\infty$ . Por ello es que el modelo de Cross ha sido usado para ajustar resultados obtenidos experimentalmente que la ley de potencias no era capaz de ajustar con la precisión requerida.

- Modelo de Yasuda.

Con objeto de ajustar los datos experimentales del modo más preciso posible, Yasuda (1981) propuso el siguiente modelo:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{14}{\left[1 + \left(\lambda |\Pi_{2,D}|^{1/2}\right)^a\right]^{(1-n)/a}} \quad (1.2.36)$$

Este modelo, como puede observarse, es equivalente al modelo de Cross con un quinto parámetro  $a$ . Si fijamos el valor de dicho parámetro  $a$  con el valor constante 2 ( $a = 2$ ), la ecuación 1.2.36 es conocida como el modelo de Carreau (Bird et al., 1987, p. 171).

Generalmente, el rango de gradientes de velocidad elevados no es observable y el valor de  $\eta_{\infty}$  es considerado cero. Dicho modelo ajusta bastante bien los datos de polímeros fundidos.

La versión tridimensional del modelo se denomina modelo de Ellis (Bird, 1976; Tadmor and Gogos, 1979), el cual sin embargo, es usualmente expresado en términos de la invariante del tensor de tensión:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + \left(\frac{\Pi_{\tau}}{k}\right)^{a-1} \quad (1.2.37)$$

El modelo de tres parámetros de Ellis es lo suficientemente sencillo como para permitir la determinación de soluciones analíticas de algunos problemas de flujo complejo. En cambio, si se aplican los modelos más complejos de flujos viscosos, será necesario recurrir a soluciones numéricas y una vez que se ha elegido un modelo numérico, cualquiera de los modelos generales viscosos que dependan de la segunda invariante ( $\Pi_{2,D}$ ) puede ser usado.

Aún así, decir que siempre que no sea necesario describir elevados gradientes de velocidad, la ley de potencias es la más sencilla. En caso de que los gradientes de velocidad elevados sean de interés, se usarán los modelos de Yasuda o Carreau, así como el denominado modelo de Carreau-Yasuda (Cruz and Andrade, 2001).

$$\eta = \eta_0 \cdot \left[1 + \left(\lambda \cdot |\Pi_{2,D}|^{1/2}\right)^a\right]^{(n-1)/a} \quad (1.2.38)$$

Previamente ha quedado expresado que, según la ley de potencias, para los flujos tangenciales simples, la segunda invariante toma el valor:

$$|\Pi_{2,D}| = \dot{\gamma}^2$$

# INTRODUCCIÓN

Así, el modelo de Carreau-Yasuda supone una corrección al modelo de ley de potencias, cuya expresión se corresponde con la ecuación 1.2.39 donde se puede apreciar que se obtendrá un valor nulo de viscosidad para valores infinitos de velocidad de cizalla.

$$\eta = \eta_0 \cdot \left[ 1 + \left( \lambda \cdot \dot{\gamma} \right)^a \right]^{(n-1)/a} \quad (1.2.39)$$

## 1.3- Fluidos No Newtonianos.

En el apartado 1.2B se ha definido el comportamiento de líquidos viscosos, cuyo comportamiento viene definido por la ley de Newton, con lo que se les denominará fluidos Newtonianos.

En la tabla 1.3.1 se muestra una guía aproximada del rango de viscosidades para diversos materiales a temperatura ambiente y presión atmosférica.

*Tabla 1.3.1. Valores de viscosidad para diversos materiales*

Líquido	Viscosidad aproximada (Pa.s)
Vidrio fundido (500 °C)	$10^{12}$
Bitumen	$10^8$
Polímeros fundidos	$10^3$
Jarabes	$10^2$
Miel líquida	$10^1$
Glicerol	$10^{-1}$
Aceite de oliva	$10^{-2}$
Agua	$10^{-3}$
Aire	$10^{-5}$

De acuerdo con lo expuesto en la tabla 1.3.1, es posible indicar la principal característica que define a un fluido Newtoniano, siendo dicha característica un valor único de viscosidad, a una presión y temperatura dadas, para cualquier velocidad de cizalla aplicada e independiente además del tiempo de aplicación de la cizalla.

La viscosidad real de los materiales podrá ser por tanto afectada por factores como la velocidad de cizalla, temperatura, presión y tiempo de cizalla, aunque es de importancia señalar

que, de todos estos factores, la velocidad de cizalla es el factor más interesante desde el punto de vista reológico.

Así pues, desde el punto de vista reológico, se consideran de especial interés las siguientes desviaciones del comportamiento de los materiales objeto de estudio, respecto del comportamiento Newtoniano previamente definido:

- 1) Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla.
- 2) Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.

De dicho modo, el coeficiente de viscosidad que describe el flujo de fluidos Newtonianos deja de ser constante para convertirse en una función de la velocidad de deformación del fluido, apareciendo el término de viscosidad aparente o, también denominada, viscosidad dependiente de la velocidad de cizalla.

### **1.3.1.-Variación con la velocidad de deformación.**

Una gran cantidad de fluidos, casi todos de interés industrial, presentan desviaciones de la ley de Newton al ser su viscosidad una función de la velocidad de cizalla aplicada.

La diferencia básica entre el comportamiento Newtoniano y el no Newtoniano, residirá en la longitud de la molécula del fluido, de modo que se puede concluir cómo aquellos fluidos con moléculas de pequeño tamaño tales como el agua, metanol, etanol, etc. describen un comportamiento que podrá ser claramente descrito mediante las leyes enunciadas por Newton.

En contra, aquellos materiales cuyas moléculas son de mayor tamaño, como lo pueden ser, disoluciones de polímeros, polímeros fundidos, etc. presentarán desviaciones respecto del comportamiento Newtoniano.

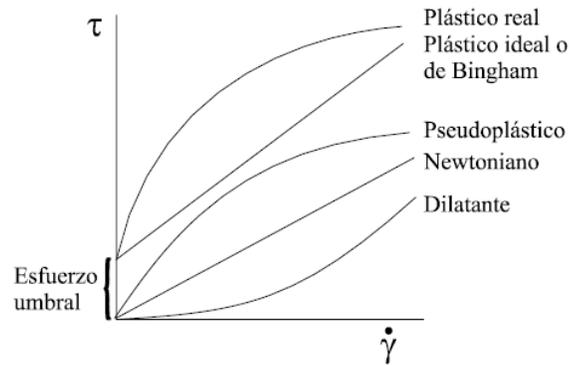
Por tanto, puede observarse cómo el peso molecular del material objeto de estudio será influyente respecto del comportamiento que éste describe respecto de la aplicación de esfuerzos tangenciales.

Se ha de considerar además que el rango de velocidades de deformación en el que se llevan a cabo los distintos procesos en la industria varía dentro de un amplio rango, de modo que se describen procesos que varían desde valores del orden de  $10^{-4}$  en procesos de sedimentación, hasta valores superiores a  $10^3$  en procesos de inyección.

De este hecho se extrae cómo la variación de la velocidad de deformación será también un parámetro influyente en el comportamiento descrito por el material y, en consecuencia, será un parámetro a tener en cuenta a la hora de llevar a cabo la caracterización del material.

Resultará de gran interés la representación gráfica del esfuerzo de cizalla al que se someten los distintos fluidos, de mayor o menor peso molecular (con lo que describirán un comportamiento Newtoniano o no Newtoniano), frente a la velocidad de deformación,

característica de los distintos procesos llevados a cabo en la industria, obteniendo lo que se muestra en la figura 1.3.2:



*Figura 1.3.2. Variación del comportamiento de fluidos Newtonianos respecto de no-Newtonianos respecto del gradiente de velocidad de cizalla.*

A partir de la representación de los distintos tipos de comportamiento fluido al ser sometidos a distintos gradientes de deformación, será posible llevar a cabo una clasificación de los mismos, cuyas principales características se resumen a continuación:

### **Comportamiento dilatante (shear thickening):**

Este espesamiento del flujo (thickening), indica señales de algún tipo de complicación en el flujo, como puede ser inestabilidad, separación de fases e incluso la no reversibilidad del proceso.

Dicho espesamiento lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla aplicada, causado por reorganizaciones en su microestructura.

Los fluidos que siguen este comportamiento son poco numerosos, podríamos citar suspensiones de almidón en agua, y ciertas suspensiones de PVC.

### **Comportamiento pseudoplástico (shear thinning):**

Como hemos indicado, hay fluidos que experimentan un ensanchamiento de flujo, consecuencia de esfuerzos tangenciales aplicados (shear thickening), pero la mayoría de fluidos no-Newtonianos van a mostrar estrechamiento en el flujo, consecuencia de dichos esfuerzos tangenciales (shear thinning).

Dicho comportamiento se denomina pseudoplástico y es característico de materiales cuya viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad de deformación, como es el caso de numerosas sustancias que se encuentran en emulsiones, suspensiones o dispersiones.

Quizá por ser el comportamiento más común, y encontrarse en gran cantidad de sustancias de aplicación industrial, ha sido ampliamente estudiado, quedando su verdadero comportamiento descrito por su viscosidad aparente, la cual es inversamente proporcional al gradiente de velocidad. En consecuencia, se llega a la conclusión de que la mayoría de éste tipo de fluidos manifiestan un comportamiento que se corresponde con la denominada ley de potencia:

$$\mu_{ap} = K \cdot \left( \frac{\partial v_z}{\partial x} \right)^{n-1} \quad (1.3.1)$$

Donde:

- K → Coeficiente de consistencia [kg/(m·s)], considerada como viscosidad aparente cuando la velocidad de esfuerzo cortante es 1.
- n → Índice de flujo (o comportamiento), constante adimensional, de modo que:
  - n < 1 → Fluido pseudoplástico
  - n = 1 → Fluido Newtoniano
  - n > 1 → Fluido dilatante

### Comportamiento plástico:

Un material plástico es aquel que presenta comportamiento de sólido elástico, almacenando cierta energía en vez de fluir, cuando se les aplica un esfuerzo cortante inferior a un determinado nivel. Dicho nivel viene marcado por la tensión de fluencia, a partir de la cual el material dejará de comportarse como un sólido elástico para comportarse como un líquido viscoso, de modo que al aplicarle el esfuerzo no almacena energía sino que la libera y fluye.

El comportamiento plástico es común en una gran variedad de materiales, de modo que se consigue incluso el flujo de algunos tipos de metales, al ser sometidos a deformaciones inferiores al 1%. Otro caso de interés es el presentado por parte de suspensiones concentradas de partículas sólidas en líquidos Newtonianos, los cuales a menudo muestran una tensión de fluencia, seguida de un flujo muy similar al Newtoniano.

A este tipo de materiales se les denomina materiales viscoplásticos o plásticos de Bingham, puesto que, en 1916, E. C. Bingham fue quien primero describió el comportamiento de la pintura del modo expresado. Así, la pintura para casas y productos alimenticios, tales como margarina, mayonesa y ketchup son buenos ejemplos de materiales viscoplásticos.

## INTRODUCCIÓN

Un modelo simple para materiales plásticos es el comportamiento Hookeano para tensiones inferiores a la tensión de fluencia y comportamiento Newtoniano para tensiones superiores. Para deformaciones en una dimensión, lo expresado se indica:

$$\begin{aligned}\tau &= G \cdot \gamma \Rightarrow \tau < \tau_y \\ \tau &= \eta \cdot \dot{\gamma} + \tau_y \Rightarrow \tau \geq \tau_y\end{aligned}\quad (1.3.2)$$

Donde  $\tau_y \rightarrow$  Tensión límite de fluencia.

Aunque, es de especial interés indicar que la forma en la que Bingham enunció la teoría del comportamiento plástico de los materiales expresa una condición de no movimiento fluido por debajo del punto de tensión de fluencia, tal y como se indica:

$$\begin{aligned}\dot{\gamma} &= 0 \Rightarrow \tau < \tau_y \\ \tau &= \eta \cdot \dot{\gamma} + \tau_y \Rightarrow \tau \geq \tau_y\end{aligned}\quad (1.3.3)$$

En la figura 1.3.2 indicada previamente puede observarse el por qué se denomina pseudoplástico al comportamiento descrito por el fenómeno de shear thinning, pues dicha curva tiende a la obtenida al representar el comportamiento plástico, como ya habíamos predicho anteriormente.

### 1.3.2.-Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.

Hasta el momento, hemos definido los distintos tipos de comportamiento de fluidos en base a la energía que se precisa para la descripción de su flujo.

Si bien es importante tener en cuenta los aspectos energéticos, también es de especial importancia tener en cuenta el factor temporal, de modo que se han determinado variaciones en la viscosidad de fluidos respecto del tiempo, para unos determinados valores de velocidades de cizalla.

En esta situación podremos diferenciar los siguientes casos:

#### Comportamiento al flujo tixotrópico.

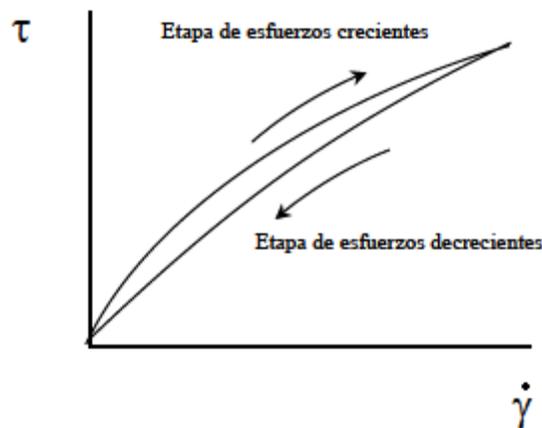
Los fluidos tixotrópicos se caracterizan por un cambio de estructura interna al aplicar un esfuerzo, es decir, en condiciones de velocidad de cizalla creciente. En consecuencia, se producirá la rotura de las largas cadenas que forman sus moléculas, dando lugar a un flujo del

material para menores valores de esfuerzo, es decir, se produce una disminución de su viscosidad.

Un fluido tixotrópico puede ser descrito, por tanto, como un sistema pseudoplástico donde la viscosidad decrece, pero no sólo por el incremento del gradiente de velocidad, sino también con el tiempo, para un gradiente de velocidad constante.

El comportamiento de flujos tixotrópicos se estudia normalmente en una prueba donde el material se somete a gradientes de velocidad crecientes y a continuación se le somete a gradientes de velocidad decrecientes. Se observará así la dependencia con el tiempo de este flujo mediante las diferencias observadas en las curvas de gradientes ascendientes y descendientes definidas, pues, la viscosidad será decreciente en un principio y acto seguido, vuelve a aumentar al cesar la fuerza aplicada, por la reconstrucción de la estructura de sus moléculas.

El efecto de la tixotropía en una muestra, referido al gradiente de deformación, podría ser observado en la figura 1.3.3, donde se aprecia el incremento del gradiente de deformación, lo cual implica una reducción en la viscosidad, tras la aplicación previa de una cizalla y el efecto contrario en la etapa de esfuerzos decrecientes.



*Figura 2.3.3. Ciclo de histéresis observado para un fluido tixotrópico.*

Experimentalmente es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad o la tixotropía ya que los efectos combinados de la cizalla y el tiempo pueden superponerse durante una medida, con el inconveniente añadido de que la mayoría de los fluidos tixotrópicos son pseudoplásticos.

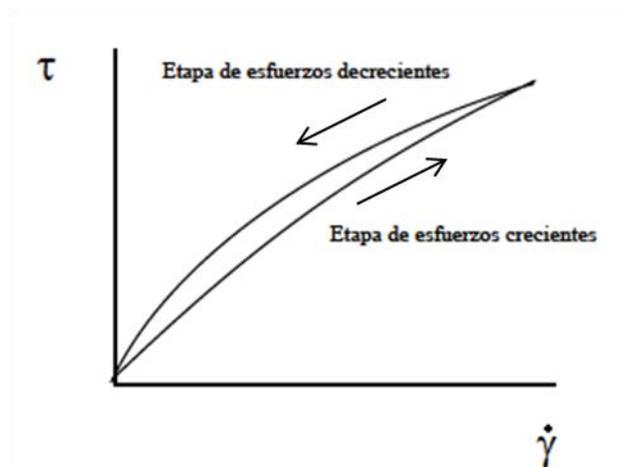
Así, expresar que este tipo de comportamiento al flujo, lo presentan todos los sistemas gelificantes. Ejemplos típicos de fluidos tixotrópicos son el yogur, la mayonesa, margarina y helados de crema.

## Comportamiento al flujo reopéctico.

La reopexía es la rara propiedad de algunos fluidos de comportamiento no Newtoniano, puesto que expresará variaciones de viscosidad dependientes con el tiempo. Así, al contrario de lo que sucedía con la tixotropía (caso más común), la viscosidad del fluido incrementa conforme se aumenta el tiempo al que se somete al fluido a esfuerzos cortantes.

Dicho efecto es debido a que si se aplica una fuerza, se produce una deformación de enlaces intermoleculares conllevando un aumento de la viscosidad, es decir, una disminución de la velocidad de deformación, mientras que si se cesa ésta, se produce una destrucción de los enlaces, dando lugar a una disminución de la viscosidad, apreciable a través de un aumento de la velocidad de deformación.

La variación de la velocidad de deformación con el tiempo, para un fluido reopéctico, puede observarse en la figura 1.3.4:



*Figura 1.3.4. Ciclo de histéresis observado para un fluido reopéctico.*

Los fluidos reopécticos, tales como algunos lubricantes, se espesan o solidifican al ser agitados. Indicar, en consecuencia, que un fluido reopéctico se puede describir como un fluido tixotrópico, con la salvedad de que la estructura del fluido sólo se recuperará completamente si se le somete a un gradiente de velocidad pequeño. Esto significa que un fluido reopéctico no recuperará su estructura si se le deja en reposo.

Algunos ejemplos de fluidos reopécticos incluyen las pastas de yeso y algunas tintas de impresora. Señalar que actualmente existe una vía de investigación muy activa respecto de posibles nuevos procedimientos para sintetizar materiales reopécticos, puesto que se consideran de gran interés en usos militares, así como en deportes de competición, puesto que este material representa un sistema de absorción de impactos.

Por último, indicar la diferencia entre fluidos reopécticos y dilatantes mediante un ejemplo comúnmente cometido de confusión entre ambos. Dicho caso viene referido a la maicena mezclada con agua, obteniendo un fluido muy viscoso de color blanco. Se obtiene un compuesto en estado prácticamente sólido pero que fluye con facilidad sin someterlo a ninguna presión. Sin embargo, dicha mezcla es un fluido dilatante puesto que su comportamiento no depende del tiempo, ni presenta los esfuerzos cortantes mínimos propios de fluidos reopécticos.

Un auténtico fluido reopéctico, al ser agitado, comenzaría siendo líquido y se iría espesando con el tiempo en tanto se mantuviera la agitación.

## 1.4- Fluidos viscoelásticos.

Hemos definido reología como el estudio que abarca deformación y características de flujo, consecuencia de un determinado esfuerzo aplicado, para distintos tipos de materiales.

Desde su inicio, en los años 1920s, en los laboratorios de Eugene Bingham, en la Universidad de Lehigh, la reología ha evolucionado hacia un campo de gran aplicabilidad.

Los sistemas investigados usando reología pueden ser típicamente clasificados como la descripción del comportamiento de fluidos complejos. Ejemplos lo constituyen polímeros fundidos y soluciones, geles y fluidos biológicos, tales como sistemas coloidales o multifase.

Generalmente, dichos materiales van a presentar propiedades intermedias entre sólidos Hookeanos y líquidos Newtonianos, con lo que serán clasificados como materiales viscoelásticos.

Hasta ahora, hemos definido el comportamiento de materiales que desvían del comportamiento de sólido ideal (sólidos elásticos) y del líquido ideal (fluidos viscosos), pero todos los casos mencionados hasta el momento quedan definidos mediante la caracterización del material empleado mediante los parámetros  $G$  (módulo elástico) o  $\eta$  (viscosidad).

En contra, para los materiales cuyo comportamiento se denomina viscoelástico, la viscosidad será una función de la velocidad de cizalla, con lo que no será constante, y el módulo de caracterización de esfuerzos tangenciales tendrá dos componentes significativamente importantes, una componente elástica y otra viscosa.

## Módulo de relajación.

Antes de definir el módulo de relajación característico de un determinado material, procedemos con la definición de la tensión de relajación, valor tensional que representa el modo en que se mide la dependencia respecto del tiempo del comportamiento de la materia, al ser sometida a un determinado esfuerzo.

## INTRODUCCIÓN

Por ello, al representar dicha deformación frente al tiempo, podemos observar que los sólidos Hookeanos no presentan tensión de relajación, mientras que los fluidos Newtonianos relajarán tan pronto como la deformación se vuelva constante.

Respecto a los materiales viscoelásticos, cabe señalar que muestran valores de tensión de relajación por encima de un valor de tiempo significativo, de modo que, para líquidos viscoelásticos la tensión de relajación tiende a cero y para los sólidos viscoelásticos, sin embargo, dicha tensión tiende a una asíntota de valor tensión de equilibrio ( $\tau_e$ ).

Tal y como puede observarse en la figura 1.4.1, la diferencia de los materiales viscoelásticos respecto del comportamiento clásico de la materia, es que presentan una caída progresiva de tensión para un determinado tiempo. Sin embargo, puede observarse cómo el comportamiento de líquidos viscoelásticos tiende al de fluidos Newtonianos (tensión nula), y el de sólidos viscoelásticos tiende al de sólidos Hookeanos (un valor de tensión constante).

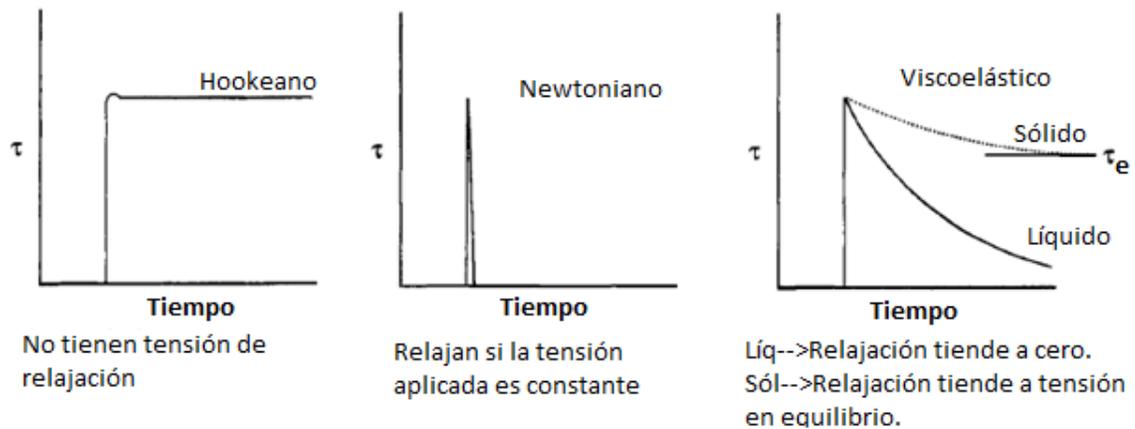


Fig. 1.4.1. Tensión frente al tiempo para distintos tipos de materiales.

Si convertimos los datos de tensión de relajación en un módulo de relajación, obtenemos que éste último pueda relacionarse a través de la deformación del siguiente modo:

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma} \quad (1.4.1)$$

Cabe señalar que, al representar gráficamente el módulo de relajación frente al tiempo, se observa que, para valores pequeños de deformación ( $\gamma < \gamma_{\text{crítico}}$ ), y para valores iniciales de tiempo, los valores del citado módulo de relajación son constantes, y tienden a un valor denominado módulo Plateau,  $G_e$ . Esta dependencia lineal del módulo de relajación respecto del tiempo, es denominada *viscoelasticidad lineal*.

## INTRODUCCIÓN

En cambio, dicha deformación se torna variable para valores mayores de deformación y tiempo, obteniendo lo que se denomina comportamiento *viscoelástico no lineal*, en la que el módulo de relajación queda definido por la expresión:

$$G(t, \gamma) = \frac{\tau(t, \gamma)}{\gamma} \Rightarrow \gamma > 1 \quad (1.4.2)$$

### El modelo viscoelástico lineal fue desarrollado del siguiente modo:

En orden de modelizar los tempranos ensayos sobre sólidos viscoelásticos, Boltzman (1876), sugirió que pequeños cambios en la tensión equivalían al módulo de deformación veces las pequeñas deformaciones en el módulo de relajación:

$$d\tau = \gamma \cdot dG \quad (1.4.3)$$

Puede definirse, en consecuencia, una nueva función denominada función de memoria, como la derivada respecto del tiempo, del módulo de relajación:

$$M(t) = -\frac{dG(t)}{dt} \quad (1.4.4)$$

El motivo de que la derivada sea negativa en la expresión 1.4.4, es debido a que el módulo de relajación decrece con el tiempo, tal y como se puede apreciar en el apartado anterior (Fig. 1.4.1). Reescribiendo la ecuación 1.4.3, teniendo en cuenta la definición del módulo de relajación, obtenemos:

$$d\tau = -M \cdot \gamma \cdot dt \quad (1.4.5)$$

Si el módulo de relajación, y en consecuencia la función de memoria, son funciones sólo del tiempo, podemos predecir deformaciones mayores a partir de realizar el sumatorio de todas las pequeñas deformaciones, aunque únicamente para comportamientos del material dentro del rango lineal, comportamientos de caracterización elástica.

Esto queda expresado en la integral de la ecuación 1.4.6, que será la base del modelo de Maxwell (1867), definiendo precisamente el modelo constitutivo del comportamiento viscoelástico lineal en una dimensión:

$$\tau(t) = -\int_0^\infty M(t-t') \cdot \gamma(t') \cdot dt' \xrightarrow{s=t-t'} \tau(t) = -\int_0^\infty M(s) \cdot \gamma(t-s) \cdot ds \quad (1.4.6)$$

También puede escribirse el modelo directamente en términos del módulo de relajación, considerando pequeños cambios en la tensión, consecuencia de cambios en la deformación.

## INTRODUCCIÓN

$$d\tau = G \cdot d\gamma \quad (1.4.7)$$

Lo cual puede quedar expresado del siguiente modo:

$$d\tau = G \cdot \frac{d\gamma}{dt} \cdot dt = G \cdot \dot{\gamma} \cdot dt \quad (1.4.8)$$

Al igual que en el caso anterior, integrando la ecuación 1.4.8, obtendremos:

$$\tau = \int_{-\infty}^t G(t-t') \cdot \dot{\gamma}(t') \cdot dt' \xrightarrow{s=t-t'} \tau = \int_{-\infty}^t G(s) \cdot \dot{\gamma}(t-s) \cdot ds \quad (1.4.9)$$

Siendo ésta última expresión 1.4.9 la más usada, puesto que  $G(t)$  puede ser medido directamente.

En base a los datos obtenidos experimentalmente, obtenemos que el módulo de relajación se corresponderá con una caída exponencial modelada mediante:

$$G(t) = G_0 \cdot e^{-t/\lambda} \quad (1.4.10)$$

Donde  $\lambda$  es el tiempo de relajación.

Sustituyendo esto en la ecuación 1.4.9, obtendremos el modelo de relajación simple de Maxwell (1867):

$$\tau = \int_{-\infty}^t G_0 \cdot e^{-(t-t')/\lambda} \cdot \dot{\gamma}(t') \cdot dt' \quad (1.4.11)$$

El modelo descrito en la ecuación 1.4.11, es un modelo cualitativamente razonable, pero presenta el problema de no fijar los datos obtenidos experimentalmente con la precisión adecuada.

Una mejora lógica, fue la determinación del módulo de relajación a través de un número considerable de tiempos de relajación distintos, lo cual puede escribirse en forma de series de tiempos de relajación multiplicados por las constantes de ponderación  $G_k$ , tal y como se muestra en la expresión 1.4.12:

$$G(t) = \sum_{k=1}^N G_k \cdot e^{-t/\lambda_k} \quad (1.4.12)$$

Si sustituimos la aproximación del módulo de relajación en la ecuación 1.4.9, obtenemos el *modelo viscoelástico lineal general*:

## INTRODUCCIÓN

$$\tau = \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^N G_k \cdot e^{-(t-t')/\lambda_k} \cdot \dot{\gamma}(t') \cdot dt' \quad (1.4.13)$$

Es importante tener en cuenta que el modelo de Maxwell es útil básicamente para modelos viscoelásticos simples tales como soluciones de polímeros fundidos, con tiempos de relajación individuales.

Este modelo puede aproximarse al comportamiento de un resorte elástico de módulo de resistencia  $G_0$ , unido a un amortiguador de constante  $\eta_0$ , tal y como se muestra en la figura 1.4.2.

Lo indicado puede quedar expresado en forma diferencial del siguiente modo:

$$\tau + \lambda \cdot \frac{d\tau}{dt} = \lambda \cdot G_0 \cdot \dot{\gamma} \xrightarrow{\eta=G_0 \cdot \lambda} \tau + \lambda \cdot \frac{d\tau}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.4.14)$$



Fig. 1.4.2. Resorte unido a amortiguador usado en modelo diferencial Maxwell.

Con todo lo expresado hasta el momento, podemos pues aclarar a través del esquema de la figura 1.4.3, los principales tipos de fluidos existentes en reología:

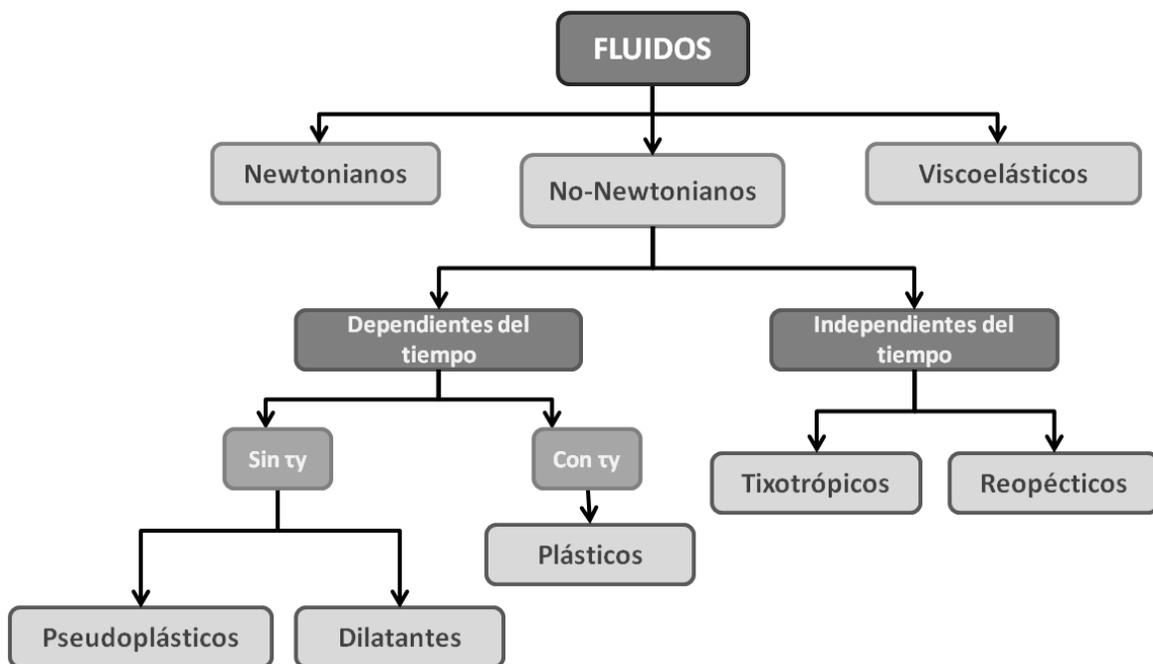


Fig. 1.4.3. Esquema de todos los tipos de fluidos en reología.

## 2.- OBJETIVOS.

El presente proyecto presentará como principales objetivos a cubrir los siguientes:

- Definir el verdadero comportamiento polimérico en estado fundido, comprendido por, el de sólido elástico, por Hooke (1678) y el de líquido viscoso, por Newton (1687), siendo un comportamiento intermedio, definido como viscoelástico.
- Identificar qué propiedad polimérica es la que mejor describe el comportamiento de los mismos, siendo ésta la viscosidad. Por ello es que, nos fundamentaremos el presente proyecto en la caracterización de tipo reológico, determinación de la viscosidad, de materiales tales como el poliestireno y polipropileno.
- Definir cuáles son las variables más influyentes respecto a la definición del valor de viscosidad de un polímero, indicando así el efecto que generaran sobre la viscosidad variables tales como la temperatura, presión, cantidad de aditivos, peso molecular y distribución del mismo a lo largo de la cadena polimérica.
- Expresar los principales tipos de reómetros sometidos a esfuerzos tangenciales, es decir, reómetros de cizalla, en los cuales basaremos nuestro estudio. Se procederá además, con la caracterización del ámbito de aplicación de los reómetros utilizados, siendo éstos, los de tipo capilar y los de tipo rotacional, diferenciando además dentro de ésta última tipología, reómetros de disposición cono – plato y cono – cono.
- Considerar efectos sobre el comportamiento fluido de polímeros en estado fundido, tales como el efecto de caída de presión y deslizamiento, al describir éstos su flujo a lo largo de un capilar, efectos hasta el momento comúnmente aceptados como nulos. Debido al comportamiento característico de los materiales poliméricos, se considera de especial interés el cuestionar la relevancia de estos efectos, con lo que a lo largo del proyecto, se llevarán a cabo las correcciones sobre los efectos de caída de presión y deslizamiento, sobre los materiales poliestireno y polipropileno, denominadas correcciones de Bagley y Rabinowitsch (1957), respectivamente.
- Resaltar, por tanto, la necesidad de corregir el flujo descrito por los polímeros en estado fundido a lo largo del reómetro de tipo capilar. En consecuencia, se plantea la utilidad del mismo y la posibilidad de adquisición de los datos referidos a la viscosidad en el ámbito de aplicación del reómetro capilar, a partir de reómetros de tipo rotacional.

- Definir la denominada regla de Cox-Merz (1958), de gran impacto en reología, y llevar a cabo un estudio sobre los materiales poliestireno y polipropileno, con objeto de determinar su correlación. Se pretende, además, enunciar el ámbito real de aplicación de dicha ley, a fin de determinar su verdadera utilidad.
- Determinar la influencia de los efectos resaltados de caída de presión y deslizamiento a lo largo de un capilar, en operaciones industriales de especial relevancia, como lo son extrusión e inyección en molde. De este modo se logrará, finalmente apreciar el ámbito de aplicación de dichas correcciones y la mayor o menor correspondencia de las propiedades inicialmente descritas para un material polimérico, con su verdadero comportamiento en condiciones de operación.

## 3.- MATERIALES Y MÉTODOS.

### 3.1.- Equipos de medición en reología.

Las medidas de las propiedades reológicas pueden ayudar a desarrollar mejor un producto, predecir sus características finales y sus propiedades físicas, durante y después del proceso industrial al que se someten.

Tal y como se ha expresado en el apartado 1.1, la reología es el estudio de la deformación de la materia, cuando ésta es sometida a un esfuerzo.

Es sabido que hay muy diversos modos de flujo y modos de dispersión que no coinciden con los esperados, de acuerdo con las leyes de la física. Consecuencia de dichos fenómenos, físicos y científicos siguen estudiando acerca de la fenomenología implicada en reología, siendo para ello preciso el uso de gran variedad de instrumentos, en este caso de reómetros.

Podemos diferenciar principalmente dos tipos distintos de reómetros:

En primer lugar, podemos definir un grupo constituido por aquellos que controlan la tensión tangencial aplicada o la deformación de tipo tangencial, denominados reómetros rotacionales o de cizalla.

El segundo grupo lo constituyen los reómetros que se fundamentan en la aplicación de tensiones o deformaciones de tipo extensional, denominados obviamente reómetros extensionales.

En nuestro caso, nos limitaremos al estudio de los reómetros rotacionales o de cizalla, de entre los cuales nos es de especial interés el reómetro capilar y el reómetro rotacional (configuraciones cono-y-plato y plato-y-plato).

De dicho modo, todos los reómetros que pertenecen al grupo de los rotacionales o de cizalla, son los mostrados en la figura 3.1.1, clasificados en función de la fuerza que induce el flujo del material de estudio.

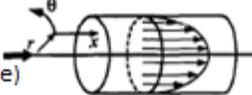
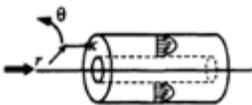
		Coordinates		
		$x_1$	$x_2$	$x_3$
<b>Flujos inducidos por presión:</b>				
Capilar (Flujo de Poiseuille)		$x$	$r$	$\theta$
Flujo plano		$x$	$y$	$z$
Flujo axial anular		$x$	$r$	$\theta$
<b>Flujos por fuerzas de arrastre:</b>				
Placas deslizantes		$x$	$y$	$z$
Cilindros concéntricos (Flujo de Couette)		$\theta$	$r$	$z$
Cono y plato		$\phi$	$\theta$	$r$
Discos paralelos (Flujo torsional)		$\theta$	$z$	$r$

Fig3.1.1. Geometrías comunes de reómetros rotacionales o de cizalla.

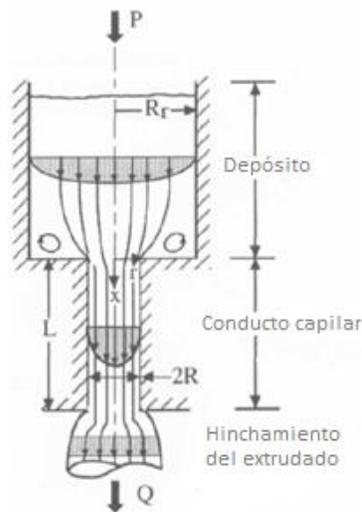
En el presente proyecto, tal y como hemos indicado, se llevan a cabo los cálculos relacionados con las mediciones reológicas de los polímeros polipropileno y poliestireno indicados en la introducción, usando el reómetro capilar Göttfert Rheograph 6000 y el reómetro rotacional Anton-Paar Physica MCR-301, que aparecen en la figura 3.1.2, cuyos principios de funcionamiento se definen a continuación.



*Fig. 3.1.2 Reómetro capilar y rotacional, respectivamente, usados en mediciones.*

### 3.1.1.- Reómetro capilar.

El reómetro capilar fue el primer reómetro empleado, y su mecanismo se fundamenta en el modo más común de mediciones de viscosidad, comportamiento de fluidos bajo la acción de fuerzas de presión (flujo de Poiseuille, 1856). Las características básicas del instrumento se muestran en la figura 3.1.1.1:



*Fig. 3.1.1.1. Esquemático del reómetro capilar.*

El principal objetivo a llevar a cabo a través de mediciones de tipo reológico, mediante reómetros de tipo capilar consiste en la determinación de la viscosidad del fluido, denominada viscosidad aparente puesto que se obtiene directamente de los parámetros medidos.

La citada viscosidad aparente viene definida a través de la expresión 3.1.1:

$$\eta_a = \frac{\tau_{wa}}{\dot{\gamma}_{wa}} \quad (3.1.1)$$

Donde:

$\tau_{wa} \rightarrow$  Tensión tangencial aparente, medido en la pared del capilar.

$\dot{\gamma}_{wa} \rightarrow$  Gradiente de velocidad aparente, medido en la pared del capilar.

De la figura 3.1.1.1, puede observarse que es aplicada una fuerza P al fluido, y dicha fuerza puede ser generada, consecuencia de la actuación del efecto de la gravedad, o de un gas comprimido, que actúan sobre la superficie de un pistón. De cualquier modo, se genera una presión (fuerza por unidad de superficie), sobre el fluido objeto de estudio, colocado en el depósito de diámetro  $2R_r$ , con lo que se obtiene un caudal, que se hará circular a través del conducto capilar, igual a:

$$Q = \pi \cdot R_p^2 \cdot v_p [m^3/s], \text{ (S.I.)}$$

Dicho tubo capilar se caracteriza por un radio de capilar R y una longitud L, conectados con el fondo del depósito. La caída de presión ( $\Delta p$ ) y la velocidad de flujo ( $v_p$ ) a través del capilar en cuestión, serán empleados para la determinación de la viscosidad.

El análisis para la determinación de la viscosidad a partir de los valores de  $\Delta p$  y  $v_p$ , incluye las siguientes simplificaciones:

- (i) El flujo es independiente del tiempo.
- (ii) Flujo isotérmico y laminar.
- (iii) El fluido es incompresible, es decir, la viscosidad es independiente de la presión.
- (iv) El flujo está totalmente desarrollado a lo largo de todo el capilar.
- (v) Las componentes de la velocidad en las direcciones radial ( $r$ ) y acimutal ( $\theta$ ) son nulas.
- (vi) No hay deslizamiento en las paredes,  $v_x = 0$  en R.

- Determinación de la tensión tangencial aparente en la pared ( $\tau_{wa}$ ).

Para las consideraciones indicadas, la ecuación del movimiento de conservación de la masa, en la dirección x, en coordenadas cilíndricas se reduce a:

$$0 = \frac{-\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(r \cdot \tau_{rx})}{\partial r} \quad (3.1.1.1)$$

Debido a que el gradiente presión respecto de la dirección axial ha de ser constante para flujo compresible totalmente desarrollado, podemos integrar, con objeto de obtener la distribución de tensión tangencial en el flujo de estudio.

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0 \Rightarrow \tau_{rx} = \frac{r}{2} \cdot \frac{p_c}{L} \quad (3.1.1.2)$$

Donde  $p_c$  es la caída de presión a lo largo del capilar, por ello, la tensión tangencial en la pared se define como:

$$(\tau_{rx})_{r=R} = \tau_{wa} = \frac{R}{2} \cdot \frac{p_c}{L} \quad (2.5.1.3)$$

- Determinación del gradiente de velocidad aparente en la pared [ $\dot{\gamma}_{wa}$ ]

El gradiente de velocidad de cizalla para un fluido que fluye entre dos platos paralelos, uno moviéndose a velocidad constante y el otro estacionario, es definido por:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (3.1.1.4)$$

Donde:

- $\dot{\gamma}$  → Gradiente de velocidad de cizalla ( $s^{-1}$ )
- $v$  → Velocidad del plato con movimiento (m/s)
- $h$  → Separación entre los platos (m)

Dicho gradiente de velocidad de cizalla, expresado de modo más genérico se corresponde con la expresión:

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \quad (3.1.1.5)$$

Para el flujo en la pared inerte de un fluido que fluye en el interior de un tubo, el valor del gradiente de velocidad aparente en la pared del tubo será:

$$\dot{\gamma}_{wa} = 8 \cdot \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)}{D} \quad (3.1.1.6)$$

Donde:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{Q}{A} \xrightarrow{A=A_T=\pi \cdot r^2} \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{Q}{\pi \cdot r^2} \quad \rightarrow \text{Gradiente de velocidad.}$$

$$D = 2r \quad \rightarrow \text{Diámetro del capilar.}$$

Con lo que la expresión 3.1.1.6 queda definida, en su modo más práctico, de la forma:

$$\dot{\gamma}_{wa} = \frac{8 \cdot \left(\frac{Q}{\pi \cdot r^2}\right)}{2 \cdot r} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot r^3} \quad (3.1.1.7)$$

El valor de la viscosidad calculada mediante la ecuación 3.1.1, tal y como hemos indicado, es el valor de la viscosidad aparente.

Para obtener el verdadero valor de viscosidad y, por tanto, de tensión tangencial y gradiente de velocidad de cizalla, se ha de aplicar la corrección de Bagley y Rabinowitsch (1957), a los datos obtenidos experimentalmente.

### 3.1.2.- Reómetro rotacional.

Este tipo de reómetros, son también denominados reómetros de cizalla, puesto que, al contrario que los reómetros capilares, cuyo principio se basa en el tratamiento fluido bajo la aplicación de una fuerza de presión, se basan en el estudio del comportamiento de un fluido cuando se somete a esfuerzos de cizalla, tal y como aparece en la figura 3.1.1 mostrada previamente.

Este tipo de reómetros consisten en la generación de una fuerza de arrastre, tal y como en el instrumento de Couette (1890), sobre el fluido colocado entre una superficie en movimiento y una fija.

Como se puede comprobar, este tipo de reómetros implican el movimiento rotacional de una de las superficies, con lo que la deformación a la que se someten los fluidos en este caso puede aproximarse al caso de pequeñas deformaciones sinusoidales.

Tras la aplicación de la deformación aceptada de tipo sinusoidal, la tensión a la que el fluido está sometido también comenzará a oscilar a la misma frecuencia que la deformación, pero con un ángulo de desfase  $\delta$ .

Esto queda definido mediante las expresiones:

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_0 \cdot \text{sen}(w \cdot t) \\ \tau &= \tau_0 \cdot \text{sen}(w \cdot t + \delta)\end{aligned}\quad (3.1.2.1)$$

Usando identidades trigonométricas, podemos expresar la onda de la tensión descompuesta en la suma de dos componentes, uno en fase con la deformación y otro desfasado 90 grados:

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \cdot \cos(\delta) \cdot \text{sen}(w \cdot t) + \tau_0'' \cdot \text{sen}(\delta) \cdot \cos(w \cdot t) \quad (3.1.2.2)$$

La expresión 3.1.2.2 podrá además escribirse en términos de dos funciones materiales ( $G'$  y  $G''$ ), de modo que:

$$\tau = \gamma_0 \cdot [G' \cdot \text{sen}(w \cdot t) + G'' \cdot \cos(w \cdot t)] \quad (3.1.2.3)$$

Donde, hemos de definir:

$G'$  → Módulo elástico o de almacenamiento, tal que:

$$G' = \left( \frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \cdot \cos \delta \quad (3.1.2.4)$$

$G''$  → Módulo viscoso o de pérdidas, tal que:

$$G'' = \left( \frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \cdot \text{sen} \delta \quad (3.1.2.5)$$

Así obtenemos cómo el módulo elástico  $G'$  está relacionado con la tensión en fase, a través de la deformación impuesta, de modo que genera información respecto de la naturaleza elástica del material. Puesto que, como ya hemos definido, el comportamiento elástico de un material implica que al aplicarle una deformación no fluirá, sino que almacenará energía, a este módulo elástico también se le denomina de almacenamiento.

El módulo viscoso  $G''$ , en cambio, está relacionado con la componente de la tensión desfasada con el desplazamiento. Dicho parámetro caracteriza la naturaleza viscosa del material, cuya reacción ante un esfuerzo es su flujo, su deformación (nótese que este módulo se encuentra en fase con la deformación  $\gamma$ ), lo que conlleva pérdidas energéticas. De ahí que al módulo viscoso se le denomine también módulo de pérdidas.

Por ello es que un material sólido elástico, poseerá un módulo viscoso de valor nulo y un material puramente viscoso presentará un valor de módulo elástico nulo, poseyendo ambos módulos únicamente los materiales viscoelásticos.

Si consideramos que las mediciones son realizadas en el régimen “viscoelástico lineal” (LVE), se han de tener en cuenta las condiciones en las que la tensión ha de ser linealmente proporcional a la deformación impuesta y en las que el par obtenido albergue únicamente el primer armónico.

La primera condición requiere que los módulos  $G'$  y  $G''$ , en el régimen LVE, han de ser independientes de la amplitud de la deformación.

La exclusión de armónicos de orden superior al primero en la respuesta de la tensión supone que la respuesta ha de permanecer con carácter sinusoidal.

Si ambas condiciones se cumplen, el módulo elástico y viscoso serán verdaderas funciones materiales. Sin embargo, dependerán de la frecuencia de oscilación ( $w$ ), con lo que a la representación gráfica de dichos módulos en función de la frecuencia,  $G'(w)$  y  $G''(w)$ , se le denomina espectro dinámico de la mecánica del material. Dicha representación es extremadamente útil puesto que es la firma de la microestructura del material.

También podemos definir determinados parámetros auxiliares basados en las cantidades derivadas expresadas anteriormente (Ferry, 1980). Uno de dichos parámetros es la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ), cuyo módulo se define tal como se muestra a continuación:

$$|\eta^*| = \left[ \left( \frac{G'}{w} \right)^2 + \left( \frac{G''}{w} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.1.2.6)$$

La variación de la viscosidad compleja con la frecuencia de oscilación es análoga a la variación de la viscosidad tangencial con el gradiente de velocidad de cizalla, nótese que ambos, frecuencia y gradiente de velocidad de cizalla tienen unidades en  $s^{-1}$ .

Estas reglas de correlación empírica entre viscosidad compleja y tangencial expresan el link entre reología constante y dinámica (Cox and Merz, 1958; Doraiswamy et al. 1991; Raghavan and Khan, 1997). Esto se aplicará en la validez o no del modelo de Cox-Merz en el apartado de resultados y discusión del presente proyecto.

Una vez definida la base teórica para mejor comprensión del funcionamiento de reómetros rotacionales, es de interés señalar que existen diversas variantes de este tipo de reómetros, de entre las cuales vamos a resaltar las configuraciones de cono y plato y de plato y plato.

### A) Reómetro de cono y plato.

Mooney and Ewart (1934) parecieron haber sido los primeros en sugerir la geometría de cono y plato para las medidas de viscosidad. Russell (1946), usó dicha geometría para las medidas referidas a tensiones normales. En determinados momentos, sus estudios llevaron al desarrollo del reogoniómetro de Weissenberg (Jobling y Roberts, 1959); Lammiman y Roberts, 1961).

Actualmente, la configuración de cono y plato, con su gradiente de velocidad de cizalla constante, y medida directa de la tensión normal fluida ( $N_1$ ), es probablemente el reómetro de geometría rotacional más popular para el estudio de los efectos no Newtonianos.

Un esquema de la configuración se muestra en la figura 3.1.2.1:

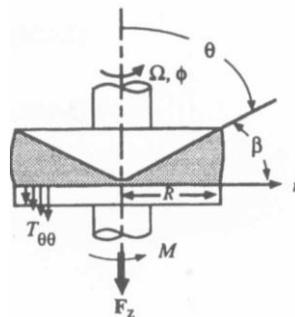


Fig. 3.1.2.1. Esquemático del reómetro de cono y plato.

Para el estudio de esta configuración se considera el sistema de coordenadas esféricas como el más apropiado. Además, para la resolución del problema planteado, por medios analíticos, es precisa la asunción de las siguientes consideraciones:

- (i) Flujo estacionario, laminar e isotérmico.
- (ii) Por simetría y como resultado de ángulos pequeño sin efectos de inercia (flujos pequeños), diremos que la única componente de la velocidad es:  $v_\phi(r, \theta) \Rightarrow v_r = v_\theta = 0$
- (iii)  $\beta < 0,1 \text{ rad } (\approx 6^\circ)$
- (iv) Fuerzas de superficie consideradas despreciables.
- (v) Consideramos líquido con frontera esférica.

Con las consideraciones expresadas, las ecuaciones del movimiento, en coordenadas esféricas se reducen a:

$$\begin{aligned}
 r: \frac{\rho \cdot v_\phi^2}{r} &= \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot \tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta} + \tau_{\phi\phi}}{r} \\
 \theta: 0 &= \frac{1}{r \cdot \text{sen} \theta} \cdot \frac{\partial (\tau_{\theta\theta} \cdot \text{sen} \theta)}{\partial \theta} - \frac{\cot g \theta \cdot \tau_{\phi\phi}}{r} \\
 \phi: 0 &= \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \tau_{\theta\phi}}{\partial \theta} + \frac{2}{r} \cdot \cot g \theta \cdot \tau_{\theta\phi}
 \end{aligned} \tag{3.1.2.7}$$

Siendo las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned}
 v_\phi \left( \frac{\pi}{2} \right) &= 0 \\
 v_\phi \left( \frac{\pi}{2} - \beta \right) &= \Omega \cdot r \cdot \text{sen} \left( \frac{\pi}{2} - \beta \right)
 \end{aligned} \tag{3.1.2.8}$$

Puesto que:

$$\text{sen} \left( \frac{\pi}{2} - \beta \right) = \cos \beta = 1 - \frac{\beta^2}{2!} + \frac{\beta^4}{4!} \dots \cong 1 \tag{3.1.2.9}$$

Estando acotado de dicho modo en el 1%, con lo que se cumplirá la condición de  $\beta \leq 0,1$ , por lo que:

$$v_\phi \left( \frac{\pi}{2} - \beta \right) = \Omega \cdot r \tag{3.1.2.10}$$

Con lo expresado, pueden definirse las expresiones que caracterizan el comportamiento fluido cuando se le somete a estudio, bajo la configuración de reómetro rotacional de cono y plato, del siguiente modo:

• Tensión tangencial ( $\tau_{12}$ ):

Integrando la expresión en  $\Phi$  la ecuación (3.1.2.7) determinamos:

$$\tau_{\phi\theta} = \frac{C_1}{\text{sen}^2 \theta} \quad (3.1.2.11)$$

Del balance del par motor en el plato se obtiene:

$$M = \int_0^{2\cdot\pi} r^2 \cdot \tau_{\phi\theta} \Big|_{(\pi/2)} dr \cdot d\phi = \frac{2 \cdot \pi \cdot R^3}{3} \cdot \tau_{\phi\theta} \Big|_{(\pi/2)} \quad (3.1.2.12)$$

Así, combinando las ecuaciones (2.5.2.11) y (2.5.2.12), y teniendo en cuenta:

- 1)  $\beta < 0,1$  radianes
- 2)  $1 > \text{sen}^2(\pi/2 - \beta) \geq \text{sen}^2(\pi/2 - 0,1) = 0,990$ ,

Se llega a que el valor de la tensión tangencial es esencialmente constante a lo largo del fluido:

$$\tau_{12} = \tau_{\phi\theta} = \frac{3 \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \quad (3.1.2.13)$$

• Deformación de cizalla ( $\gamma$ ):

Puesto que la tensión tangencial  $\tau_{12}$  es prácticamente constante, la deformación de cizalla y el gradiente de deformación serán considerados casi valores constantes.

Del tensor de deformación B, que excluye las deformaciones debidas a rotación, definido en el apartado 1.2 A referido al comportamiento elástico de la materia, expresión no Hookeana (1.2.7), expresado en coordenadas esféricas, llegamos a:

$$B_{\phi\theta} = \gamma = \frac{\phi}{\beta} \quad (3.1.2.14)$$

• Gradiente de velocidad de cizalla o deformación ( $\dot{\gamma}$ ):

De igual modo que en el caso de la deformación de cizalla, en este caso se expresará el tensor D introducido en el apartado 1.2 B referido al comportamiento viscoso expresado a través de la ley de Newton en tres dimensiones (1.2.18).

En este caso, expresado en coordenadas esféricas llegamos a:

$$|2 \cdot D_{\phi\phi}| = \dot{\gamma} = \left| \frac{\sin\theta}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \frac{v_\phi}{\sin\theta} \right) \right| = \left| \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial v_\phi}{\partial\theta} - \frac{v_\phi}{r} \cdot \cot g\theta \right| \quad (3.1.2.15)$$

Debido a que  $\theta = \pi/2 - \beta$  podremos reescribir el término de  $\cot g\theta$  mediante:

$$\cot g\theta = \cot g\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) = \operatorname{tg}\beta \quad (3.1.2.16)$$

Sin embargo, puesto que tal y como ya hemos especificado, el valor de  $\beta$  es muy pequeño, podremos aproximar el valor de la tangente de dicho ángulo  $\beta$  a través de:

$$\operatorname{tg}\beta \approx \beta + \frac{\beta^3}{3} \quad (3.1.2.17)$$

Una buena aproximación, en consecuencia, del perfil de velocidades es:

$$v_\phi = \Omega \cdot r \cdot \frac{(\pi/2) - \theta}{\beta} \quad (3.1.2.18)$$

Con lo que el valor del gradiente de velocidades de cizalla, viene dado por la expresión:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\beta} \cdot \left( 1 + \beta^2 + \frac{\beta^4}{3} \right) \approx \frac{\Omega}{\beta} \quad (3.1.2.19)$$

Adams y Lodge (1964) han demostrado que el error cometido mediante el empleo de la ecuación (3.1.2.19) para la tensión tangencial en el plato es inferior al 0,7% a 0,1 radianes y tan sólo del 2% para 0,18 radianes.

El principal atractivo de la configuración de cono y plato se encuentra en el hecho de que el gradiente de deformación y la tensión tangencial no van a depender de la posición, con lo que pueden ser fácilmente calculadas.

## B) Reómetro de plato y plato.

La geometría de platos paralelos fue inicialmente sugerida por Mooney (1934). La máquina de ensayos de Mooney, que consiste en un disco girando dentro de una cavidad cilíndrica, es extensamente empleada en la industria del caucho (ASTM D1646).

Russell (1946) realizó las primeras mediciones de las fuerzas normales del empuje total entre los dos discos. Greensmith y Rivlin (1953), midieron la distribución de presión y Kotaka et al. (1959), usó el empuje total para estudiar las tensiones normales en polímeros fundidos.

En algunos aspectos, el flujo es similar al descrito en la geometría de cono y plato, pero esta geometría nos permite realizar el estudio en estado transitorio, lo cual no nos es posible mediante la configuración de cono y plato, ni con reómetros capilares. Pues, el flujo entre los discos paralelos no va a ser homogéneo.

La geometría del reómetro de plato y plato se muestra en la figura 3.1.2.2:

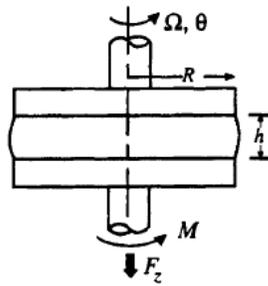


Fig. 3.1.2.2. Esquemático del reómetro de platos paralelos.

Las consideraciones a tener en cuenta a la hora de proceder con el estudio analítico de esta geometría son:

- (i) Flujo estacionario, laminar e isotermal.
- (ii) Sólo se considera la componente  $v_\theta(r, z) \Rightarrow v_r = v_z = 0$
- (iii) Fuerzas superficiales son consideradas despreciables.
- (iv) Frontera cilíndrica.

Por ello, las ecuaciones del movimiento se expresarán en coordenadas cilíndricas, resultando, para las condiciones indicadas tal y como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}
 \theta : \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} &= 0 \\
 z : \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} &= 0 \\
 r : \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} &= -\rho \cdot \frac{v_{\theta}^2}{r}
 \end{aligned}
 \tag{3.1.2.20}$$

A partir de los datos indicados que definen el comportamiento de este tipo de geometría de reómetros rotacionales, podemos definir las expresiones en las que se fundamenta para la descripción de las propiedades fluidas:

- Gradiente de velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ).

Con la configuración basada en un disco estacionario y el otro girando a una velocidad angular de  $\Omega$ , asumiendo condiciones de no deslizamiento en las superficies de estudio y despreciando fuerzas inerciales, la velocidad ha de ser:

$$v_{\theta}(r, z) = \frac{r \cdot \Omega \cdot z}{h} \tag{3.1.2.21}$$

Por ello es que:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r \cdot \Omega}{h} \tag{3.1.2.22}$$

- Deformación de cizalla ( $\gamma$ ):

De modo similar al que se ha procedido con la determinación del gradiente de velocidades de cizalla, para la determinación de la deformación, hemos de considerar que tiende a cero en el centro del cilindro, mientras que es máxima en la superficie.

$$\gamma = \frac{\theta \cdot r}{h} \tag{3.1.2.23}$$

De donde podemos observar que, al igual que sucedía con el flujo de Couette (1890), en esta disposición el gradiente de deformación no es constante. En consecuencia, hemos de usar derivadas, con objeto de relacionar la tensión tangencial con el par motor total. Las ecuaciones resultantes se muestran a continuación:

Considerando la expresión en  $\theta$  del balance de materia de la ecuación 3.1.2.20 y teniendo en cuenta que la tensión tangencial es función del gradiente de deformación, obtendremos del balance del par motor:

$$M = 2 \cdot \pi \cdot \int_0^R r \cdot \tau_{12}(r) \cdot r \cdot dr \quad (3.1.2.24)$$

Realizando cambio de variables, obtendremos:

$$r = \frac{h}{\Omega} \cdot \dot{\gamma} = \frac{R \cdot \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_R} \rightarrow \dot{\gamma}_R = \frac{\Omega \cdot R}{h} \quad (3.1.2.25)$$

$$dr = \frac{R}{\dot{\gamma}_R} \cdot d\dot{\gamma}$$

Entonces:

$$M = 2 \cdot \pi \cdot \int_0^{\dot{\gamma}_R} \left( \frac{R}{\dot{\gamma}_R} \right)^3 \cdot \dot{\gamma} \cdot \tau_{12} \cdot d\dot{\gamma} \quad (3.1.2.26)$$

Reagrupando y derivando, usando la regla de Leibnitz (Weisstein, Eric W.), obtenemos:

$$\tau_{12}(R) = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \cdot \left[ 3 + \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right] \quad (3.1.2.27)$$

De dicho modo, para evaluar la tensión de un fluido desconocido, la representación de una cantidad suficiente de datos experimentales referidos al  $\ln M$  frente al  $\ln \dot{\gamma}_R$  ha de ser dada para determinar la derivada adecuadamente. En la práctica no es de elevada dificultad, desde que muchos materiales tienen regiones que se ajustan a la ley de potencias y a que hay paquetes de software numérico disponibles para trabajar con dichos datos experimentales. Además, la derivada es generalmente inferior a la unidad, con lo que los errores en el resultado son inferiores al 10 %, lo que conlleva finalmente a un error de menos del 3% en la determinación de la tensión tangencial ( $\tau_{12}$ ).

En el caso de que el ensayo sea referido a líquidos Newtonianos,  $d \ln M / d \ln \dot{\gamma}_R = 1$  y la tensión tangencial se convierte en:

$$\tau_a(R) = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot R^3} \quad (3.1.2.28)$$

Este valor referido a la tensión tangencial aparente es generalmente empleado para el cálculo de la viscosidad aparente, desde que sólo la medición del par motor es requerida.

## 3.2. Parámetros influyentes sobre la viscosidad polimérica.

### 3.2.1.- Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura tendrá una especial influencia sobre la viscosidad de los materiales objeto de estudio, con lo que se hace necesario el recordar la descripción de dicha viscosidad de materiales fluidos viscosos llevada a cabo previamente en la introducción del presente proyecto, apartado 1.2 B) del comportamiento de líquidos viscosos.

En dicho apartado se definía cómo al describir el comportamiento de los citados líquidos viscosos en las tres dimensiones, se obtenía la “Ley general del flujo de líquidos viscosos” cuya expresión se corresponde con:

$$T = -p \cdot I + \eta \cdot (II_{2D}, III_{2D}) \cdot 2D \quad (3.2.1)$$

Aunque, tal y como señalamos, el trabajo desarrollado en reología se fundamenta en flujos tangenciales simples, lo que significa que la tercera invariante toma valor nulo, siendo la viscosidad función única de la segunda invariante ( $\eta(II_{2D})$ ).

En consecuencia, surgieron diversos modelos con objeto de definir la dependencia de la viscosidad con la segunda invariante.

En primer lugar, apareció la Ley de potencias, empleada para la definición de flujos tangenciales simples (e.g., Middleman, 1977; Tadmor and Gogos, 1979; Tanner, 1985; Bird et al., 1987)

A continuación aparece el modelo de Cross (1965), con objeto de definir las regiones de flujo Newtoniano tanto para elevados como para bajos gradientes de velocidad.

Finalmente Yasuda (1981) desarrolló un modelo con el principal fin de ajustar los datos obtenidos experimentalmente del modo más preciso posible. Así, obtuvo un modelo equivalente al de Cross, pero con un parámetro adicional “a”. Cabe señalar además, que si se fija dicho parámetro obtenemos el modelo de Carreau (Bird et al., 1987, pg 171).

El objetivo de resaltar la existencia de dichos modelos radica en que, para cuantificar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad fluida, generalmente se emplea el modelo de Carreau-Yasuda (Bird et al., 1987), por su fiel adaptación a los datos obtenidos experimentalmente.

Dicho modelo, consiste en la definición de la viscosidad real ( $\eta$ ), a partir de la viscosidad medida ( $\eta_0$ ), a través de la expresión:

$$\eta = \eta_0 \cdot \left[ 1 + \left( \lambda \cdot |II_{2D}|^{1/2} \right)^a \right]^{(n-1)/a} \quad (3.2.2)$$

De modo que:

$$|II_{2D}|^{1/2} = \dot{\gamma} \quad (3.2.3)$$

Llegados a este punto, señalar que el efecto de la temperatura sobre la viscosidad medida, se considera mediante la multiplicación por el “Factor de Arrhenius”,  $\alpha_T$ , tanto de la citada viscosidad medida o experimental, como del gradiente de velocidades de la segunda invariante.

Dicho factor  $\alpha_T$  queda definido por la expresión:

$$\alpha_T(T) = e^{\left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]} \quad (3.2.4)$$

Donde:

E → Energía de activación del material objeto de estudio. (J/mol)

R → Constante universal de los gases. (J/K·mol)

T → Temperatura a la que se estudia el material. (K)

To → Temperatura de referencia. (K)

Con objeto de demostrar la influencia de la temperatura sobre la viscosidad de los materiales fluidos viscosos, se lleva a cabo el estudio del polietileno de baja densidad 400 E (LDPE 400E), cuyos parámetros característicos se resumen en la Tabla 3.2.1:

Tabla 3.2.1

$\eta_0$	5000
<b>n</b>	0,336
<b>a</b>	0,606
$\lambda$	0,144
<b>E/R</b>	6218,6

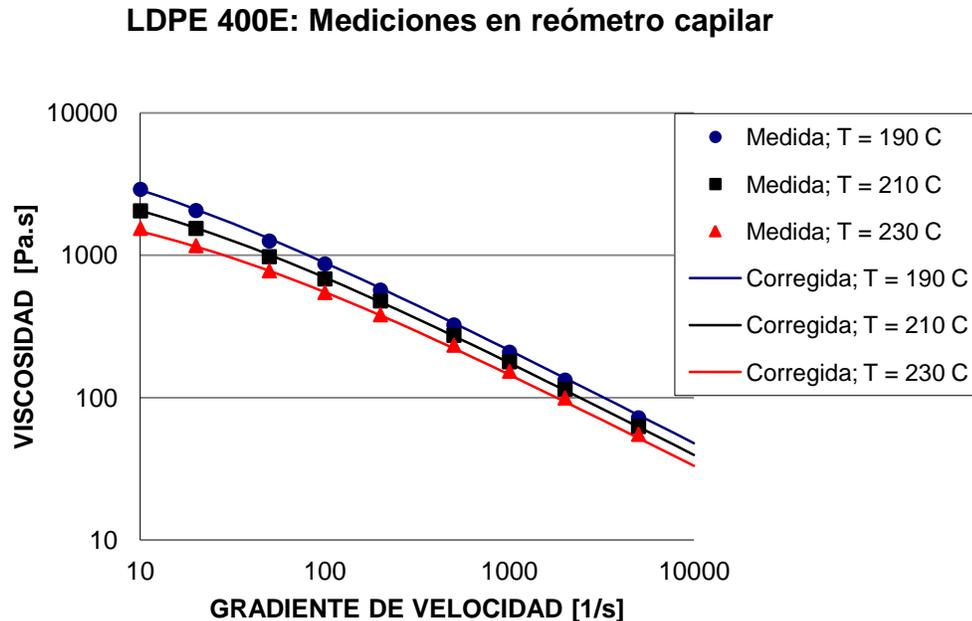
Así, usando los modelos de Carreau-Yasuda (Bird et al., 1987) y Arrhenius (1982, 1984, Logan y Laidler), ya definidos, y los datos característicos del polímero en cuestión, elaboramos una tabla, tal como la Tabla 3.2.2, en la que se define la viscosidad real del polímero en cuestión a partir del valor de la viscosidad medida, teniendo en cuenta los efectos de la temperatura.

Tabla 3.2.2

Temperatura (°C)	Gradiente velocidad (1/s)	Viscosidad medida (Pa s)	Factor corrección temperatura, $a_T$	Viscosidad corregida (Pa s)	$\frac{\text{Medida}_{\text{corregida}}^2}{\text{Medida}^2}$
190	10	2904	1,74	2877	0,000
190	20	2061	1,74	2101	0,000
190	49,9	1258	1,74	1311	0,002
190	99,9	869	1,74	887	0,000
190	199	568	1,74	587	0,001
190	499	323	1,74	333	0,001
190	1000	208	1,74	214	0,001
190	1999	132	1,74	137	0,001
190	5000	72	1,74	75,4	0,002
210	10	2051	1,00	2056	0,000
210	20	1543	1,00	1556	0,000
210	49,9	977	1,00	1009	0,001
210	99,9	681	1,00	697	0,001
210	199,9	477	1,00	469	0,000
210	499,9	273	1,00	270	0,000
210	1000	178	1,00	175	0,000
210	1999	114	1,00	112	0,000
210	5000	62	1,00	62,2	0,000
230	10	1543	0,60	1469	0,002
230	20	1167	0,60	1151	0,000
230	49,9	777	0,60	777,6	0,000
230	99,9	547	0,60	551,0	0,000
230	199,9	381	0,60	378,0	0,000
230	499,9	233	0,60	221,3	0,003
230	1000	152	0,60	144,7	0,003
230	1999,9	99	0,60	93,6	0,003
230	5000	55	0,60	51,9	0,003

A partir de los valores obtenidos, podemos proceder con la representación gráfica de la viscosidad real y la experimental, frente al gradiente de velocidades, con objeto de ver el efecto de la corrección de la viscosidad del polímero, frente al efecto de la temperatura.

Dicha representación se expresa en la gráfica de la Figura 3.2.1:



*Figura 3.2.1*

De la representación puede extraerse que la viscosidad del material LDPE 400 E, disminuye al incrementar la temperatura, tal y como era de esperar.

Aunque, cabe señalar, el efecto de la viscosidad respecto del gradiente de velocidad es el mismo, es decir, la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad en todos los casos.

### 3.2.2.- Efecto de la presión

El efecto de la presión sobre la viscosidad de materiales poliméricos se torna de especial importancia, debido a que influye sobre el desarrollo de determinados procesos llevados a cabo en la industria, impidiendo que éstos sucedan de forma óptima en el caso en que no se prediga correctamente el efecto que la presión ejerce sobre el comportamiento del material en cuestión.

En consecuencia, últimamente se ha incrementado la preocupación acerca del efecto que produce la presión sobre la viscosidad de determinados materiales y mezclas poliméricas.

Dicho efecto se torna especialmente importante en procesos tales como moldeo por inyección, donde la fundición polimérica se ha de someter a presiones por encima de los 100 MPa, valor más que suficientemente elevado como para influir en la viscosidad de la fundición.

La forma más sencilla, y el camino más accesible para la generación de información acerca de la dependencia de la viscosidad con la presión es sin ninguna duda, a través de la consideración del perfil de presiones no lineal a través del capilar cuando la fundición de polímero fluye desde presiones elevadas, hacia condiciones de presión atmosférica.

Ese tipo de experimentos pueden ser llevados a cabo con un reómetro capilar, obviamente corrigiendo los efectos de caída de presión a la salida, mediante lo que se denominará corrección de Bagley (1957).

Respecto al enfoque de corrección de la caída de presión a la salida del capilar basado en la no linealidad del perfil de presiones, sin embargo, cabe señalar que sufre de tener una sensibilidad muy pobre, con lo que es útil solo para materiales que expresen una fuerte dependencia de la viscosidad con la presión.

Sin embargo, ha de tenerse en cuenta también el hecho de que la temperatura y el proceso de deslizamiento de la fundición polimérica sobre las paredes del capilar, van a influir sobre la condición de no linealidad del perfil de presiones, de modo que va a ser especialmente complicado separarlos a la hora de tener en cuenta los efectos que la presión genera.

La gran mayoría de estudios llevados a cabo acerca de mediciones a elevadas presiones sobre fundiciones de polímeros son realizados a través de reómetros de tipo capilar, equipados con una cámara de presión a la salida del capilar. Con esta disposición se pretende corregir el efecto de caída de presión a la salida del capilar.

Este método implica la realización de ensayos modificando presiones, con objeto de corregir la caída de presión, lo cual complica el objetivo. Pero, debido a su gran sencillez estructural, y a que se obtiene una aproximación considerada suficiente de los datos obtenidos, se considera la disposición de cámara de presión a la salida del capilar, una disposición válida y además, ampliamente utilizada.

Reómetros basados en flujo de arrastre, como lo son algunos de los reómetros rotacionales, generalmente presentan una serie de ventajas sobre los reómetros de pistón puesto que la presión y el gradiente de velocidades de cizalla son uniformes a lo largo de la muestra y, en consecuencia, la obtención de resultados se hace mucho más sencilla. Pero, desafortunadamente, la disposición de este tipo de instrumentos no permite su exposición a elevadas presiones, por ejemplo, el sellado de las partes rotatorias se vuelve extremadamente complicado en condiciones de presiones elevadas. En consecuencia, los reómetros de flujo de arrastre son raramente empleados para la medición de los efectos de la presión sobre fundiciones de polímeros.

Además de la complicación intrínseca de las correcciones que se hace preciso llevar a cabo, puesto que es necesaria la utilización de reómetros de tipo capilar para estudiar el efecto de la presión sobre la viscosidad polimérica, la dependencia de la viscosidad con la presión va a variar además notablemente para los distintos tipos de polímeros, en función de su estructura molecular.

Las diferencias entre polímeros radican en el concepto de volumen libre, definido como fracción de volumen no ocupado por las moléculas del polímero, y la idea de la movilidad de las cadenas moleculares, también controlada por el fenómeno de volumen libre. (Utracki and Sedlacek, 2007).

Estimaciones acerca de la dependencia de la viscosidad respecto de la temperatura, pueden ser realizadas empleando la información obtenida a través de las mediciones Presión-Volumen-Temperatura (PVT).

Obviamente, el volumen libre disminuirá al incrementar la presión, de igual modo que lo hará al disminuir la temperatura. En consecuencia, estructuras moleculares formadas por cadenas principales rígidas, con grupos aromáticos, dobles enlaces, o grupos atómicos voluminosos, necesariamente se caracterizan por un mayor volumen libre, lo que las hace más susceptibles a cambios en la presión (y en la temperatura).

En relación con lo expresado, por ejemplo, los valores de los coeficientes de presión establecidos para el poliestireno son del orden de  $\beta \approx 30 \text{ GPa}^{-1}$ , consistentemente mayores que los valores establecidos para polietilenos,  $\beta < 20 \text{ GPa}^{-1}$ , lo que demuestra lo planteado desde un inicio, la viscosidad se ve especialmente afectada en polímeros particularmente amorfos o con grandes fracciones de volumen libre, como es el caso del poliestireno, frente al LDPE, donde el efecto de la presión es mucho menor debido a su geometría, tal y como puede observarse en la figura 3.2.2.1:

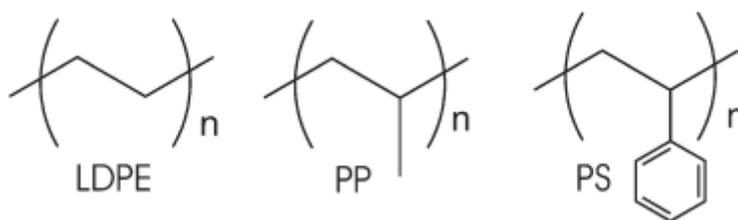


Fig. 3.2.2.1. Esquemático de las moléculas de LDPE, PP y PS.

Con objeto de determinar la dependencia de la viscosidad de este tipo de polímeros respecto de la presión, se han realizado estudios basados en la medición de viscosidad en polímeros sometidos a elevadas presiones, usando reómetros capilares equipados con cámaras de presión regulable, tal y como hemos expresado previamente.

El proceso de determinación de la dependencia de las variables objeto de estudio se fundamenta en el principio de superposición de la presión en el tiempo, y en el modelo de Carreau-Yasuda (Bird et al., 1987), para así lograr determinar el coeficiente de presión a partir de los datos experimentales.

El citado modelo de Carreau-Yasuda expresa la siguiente relación entre la viscosidad del material sometido a estudio ( $\eta$ ) y el gradiente de velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ):

$$\eta = \eta_0 \cdot \left[ 1 + \left( \lambda \cdot \dot{\gamma} \right)^a \right]^{(n-1)/a} \quad (3.2.2.1)$$

Donde:

$\eta_0$ ,  $n$ ,  $\lambda$  y  $a$ , cabe señalar, son parámetros ajustables mediante la realización de ensayos experimentales.

Al modelo de Carreau-Yasuda, ha de aplicársele el efecto de la presión y, en consecuencia, para definir los resultados de la dependencia de la viscosidad con la presión, se definen los denominados coeficientes de presión, que pueden expresarse de distintos modos:

$\beta_0 \rightarrow$  *Coficiente de presión para viscosidad ( $\eta_0$ ), en condiciones de gradiente de velocidad de cizalla que tienden a ser cero.*

$$\beta_0 \equiv \left( \frac{\partial \ln \eta_0}{\partial p} \right)_T \quad (\text{Ec.1})$$

$\beta' \rightarrow$  *Coficiente de presión a gradiente de velocidad de cizalla constante.*

$$\beta' \equiv \left( \frac{\partial \ln \eta}{\partial p} \right)_{\dot{\gamma}, T} \quad (\text{Ec.2})$$

$\beta'' \rightarrow$  *Coficiente de presión a tensión tangencial constante.*

$$\beta'' \equiv \left( \frac{\partial \ln \eta}{\partial p} \right)_{\tau, T} \quad (\text{Ec.3})$$

El primer término queda definido para condiciones estrictas de gradiente de velocidad de cizalla nulo, condición que ha de obtenerse experimentalmente para distintas presiones, lo cual llevado a la práctica es muy difícil de conseguir.

La segunda ecuación también genera de forma directa los valores del coeficiente de presión, si la viscosidad fuese medida a valores constantes de gradiente de velocidad de cizalla, situación descrita en mediciones llevadas a cabo en reómetros de tipo capilar. Sin embargo, la utilidad de este factor queda limitada por el hecho de que el gradiente de velocidad de cizalla no es una propiedad termodinámica de materiales poliméricos, sino una condición impuesta en el ensayo.

La tercera ecuación es equivalente a la primera, aunque su uso de manera directa es complicado debido a que los datos obtenidos de ensayos en reómetros capilares se generan normalmente en circunstancias de gradientes de velocidad de cizalla constante, no en situaciones de tensión tangencial constante.

Como solución a la problemática encontrada, generalmente se modifican los datos obtenidos a partir de los ensayos experimentales llevados a cabo en reómetros de tipo capilar, de modo que se pueda emplear la determinación del coeficiente de presión a partir de la tercera expresión indicada.

Con objeto de obtener una aproximación, se invoca la superposición del perfil de presión con el tiempo para llevar a cabo la representación de un valor de viscosidad reducida ( $\eta_r \equiv \eta/\alpha_p$ ), frente al gradiente de velocidades de cizalla también reducido ( $\dot{\gamma}_r \equiv \alpha_p \cdot \dot{\gamma}$ ), a la presión de referencia,  $p_0 = 0,1$  MPa.

El factor  $\alpha_p$  queda generalmente relacionado con el factor de presión a través de la expresión:

$$\alpha_p = \exp[\beta \cdot (p - p_o)] \quad (3.2.2.2)$$

Donde:

$\beta \rightarrow$  Tal y como se ha indicado, generalmente es la definida  $\beta''$ , coeficiente de presión a tensión tangencial constante.

$p \rightarrow$  Viene referido al valor de la presión media,  $p_m$ , consecuencia de que la presión no puede ser medida directamente en el capilar, con lo que ha de expresarse en términos de presiones medibles.

Asumiendo la condición de linealidad en el perfil de presiones en el capilar, lo cual es claramente justificable debido a que el ratio  $L/D$  del capilar es aceptado considerablemente pequeño, la presión media puede ser simplemente obtenida como la media aritmética de las presiones a la entrada y la salida del capilar, tal y como se indica en la expresión siguiente:

$$p_m = \frac{p_{u,10} - \Delta p_E + p_{d,10}}{2} = p_{u,10} - \Delta p_E - \frac{\Delta p}{2} \quad (3.2.2.3)$$

Donde se han de tener en cuenta las siguientes definiciones:

- La caída de presión total sobre el capilar es  $\Delta p_{10}$ , para el capilar de relación 10/1 y  $\Delta p_0$ , para el orificio capilar. Dichas caídas de presión pueden expresarse del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \Delta p_{10} &= p_{u,10} - p_{d,10} \\ \Delta p_0 &= p_{u,0} - p_{d,0} \end{aligned} \quad (3.2.2.4)$$

Donde:

$p_{u,10}$  y  $p_{d,10}$  → Son las presiones obtenidas al inicio y al final del capilar, para la relación de capilar de 10/1.

$p_{u,0}$  y  $p_{d,0}$  → Son las presiones correspondientes al inicio y al final del capilar, para el orificio capilar.

Tras la realización de numerosos ensayos, se determinó que se obtenían valores estimados de caída de presión a la entrada sobreestimados, en comparación con los valores obtenidos con el método de Bagley. El incremento de la caída de presión a la entrada se ve incrementado cuando la mezcla se adhiere a la pared de la sección de desembocadura del capilar.

En condiciones normales de mediciones de viscosidad (sin cámara de presión) la adherencia del material depende de las condiciones de operación y del material sometido a ensayo. Sin embargo, en el caso de mediciones con cámara de presión, la sección de desembocadura del capilar está siempre llena de material fundido, lo que lleva a una máxima adherencia y una máxima sobreestimación del valor de la caída de presión a la entrada.

Por ello es que, se define un valor real de caída de presión a la entrada del capilar,  $\Delta p_E$ , considerando que el valor previamente definido como caída de presión en el orificio de entrada del capilar  $\Delta p_0$ , se corresponde con un valor 1,5 veces superior al valor de la verdadera caída de presión a la entrada del capilar. Lo citado puede expresarse a través de la siguiente expresión:

$$\Delta p_E = \frac{\Delta p_0}{1,5} \quad (3.2.2.5)$$

Cuando las medidas con ambos capilares (10/1 y el orificio de entrada) son llevadas a cabo a un determinado valor de gradiente de cizalla aparente en la pared del capilar,  $\dot{\gamma}_{wa}$ .

Entonces, el valor de la caída de presión correspondiente al flujo completamente desarrollado, para una relación de capilar de 10/1, puede ser obtenido como:

$$\Delta p = \Delta p_{10} - \Delta p_E \quad (3.2.2.6)$$

En consecuencia, teniendo en cuenta el efecto de la presión sobre la viscosidad, lo cual tal y como se ha definido es de especial importancia en determinados polímeros, para la realización de determinadas operaciones, el modelo de Carreau-Yasuda se redefine, considerando así la influencia de la presión sobre la viscosidad polimérica:

$$\eta = \alpha_p \cdot \eta_0 \cdot \left[ 1 + \left( \alpha_p \cdot \lambda \cdot \dot{\gamma} \right)^a \right]^{(n-1)/a} \Rightarrow \eta_r = \eta_0 \cdot \left[ 1 + \left( \lambda \cdot \dot{\gamma}_r \right)^a \right]^{(n-1)/a} \quad (3.2.2.3)$$

### 3.2.3.- Influencia del peso molecular del polímero y su distribución

En relación con los polímeros, materiales objeto de estudio en el presente proyecto, cabe señalar que son sustancias orgánicas o semi-orgánicas, de modo que se caracterizan por un elevado peso molecular. Además, la longitud de las cadenas moleculares, así como el grado de entrelazado de las mismas, afectará a la viscosidad de dichos materiales, la cual queda determinada mediante el estudio del material, a través de los ya mencionados reómetros.

La masa molecular de los materiales poliméricos es el parámetro estructural que más influencia la condición de flujo de los mismos, en consecuencia se han desarrollado recientemente modelos matemáticos que permiten la determinación de la distribución molecular del polímero a través de mediciones reológicas.

Así pues, podemos expresar que la viscosidad de polímeros es fuertemente dependiente de su masa molecular, referida al peso medio ( $\bar{M}_w$ ), de modo que  $\eta: (\bar{M}_w)^{3,4}$ . El elevado valor del exponente (3,4), refleja la gran influencia del grado de entrelazado de las cadenas sobre el flujo que el material polimérico es capaz de describir. Por ello, cuando las cadenas duplican su tamaño, el grado de entrelazado de las cadenas ha incrementado tanto, que la viscosidad del material fundido se torna hasta diez veces superior.

Cabe señalar, la expresión que relaciona el peso molecular con la viscosidad, se refiere al peso molecular en masa, puesto que es el valor susceptible de ser obtenido de ensayos llevados a cabo en viscosímetros.

Esto es de interés puesto que debido a que es prácticamente imposible referirnos a un número exacto cuando nos referimos a la masa molecular o al grado de polimerización de una cadena polimérica, surgió el concepto de distribución de masa molecular, valor que expresa la relación entre el número de moles de cada una de las especies poliméricas presentes ( $N_i$ ) y su masa molecular ( $M_i$ ).

Pero, no existe un único modo de expresar dicho valor de distribución de masa molecular, sino que surgieron distintos modos de expresar dicha información, en función del ensayo llevado a cabo para la determinación de los parámetros necesarios para el cálculo, también correspondiente a distintas expresiones en cada casuística. Por ello es que, el valor al que nos referimos cuando queremos relacionar la masa molecular polimérica con su viscosidad, es al valor de la expresión 3.2.3.1:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 \cdot N_i}{\sum M_i \cdot N_i} \quad (3.2.3.1)$$

El motivo de resaltar esta dependencia, es consecuencia de que la viscosidad es una propiedad dominante a la hora de llevar a cabo gran cantidad de operaciones en la industria, afectando directamente a una mejor o peor procesabilidad, en función del material con el que trabajemos. Y, resulta que los métodos estándares empleados para la caracterización de la viscosidad de los materiales, nos dan únicamente una primera aproximación a lo que será el verdadero comportamiento del material a la hora de ser procesado, pues al extrapolar los datos obtenidos de forma experimental a situaciones reales, suelen presentarse ciertas complicaciones.

La primera complicación ya ha sido definida a la hora de definir la viscosidad de los materiales no Newtonianos, pero además hemos de tener en cuenta si la viscosidad se define en condiciones bajas de gradiente de cizalla “viscosidad de corte cero”, o si se definen para elevados gradientes, pues en este último caso se ha de tener en cuenta el grado de entrelazamiento de las cadenas que conforman al polímero en cuestión.

Es por ello que, tal y como ya hemos expresado previamente a lo largo del presente proyecto, para la completa caracterización del material fluido objeto de estudio, es necesaria la determinación de la viscosidad aparente, a lo largo de un amplio rango de gradiente de velocidad, con lo que, para valores bajos de gradientes, emplearemos un viscosímetro rotacional,

generalmente de cono y plato, y para mayores gradientes de velocidad de cizalla, emplearemos viscosímetros de tipo capilar.

En la figura 3.2.3.1, podemos observar cómo la viscosidad aparente debe de, en la región de gradientes de velocidad objeto de estudio, descender en valores del orden de 10 a 500 veces, conforme se incrementa el valor del gradiente de velocidad ( $\dot{\gamma}$ ):

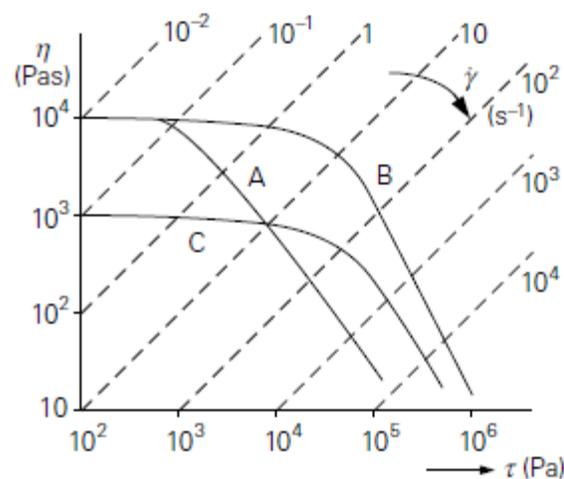


Fig. 3.2.3.1.- Comportamiento no-Newtoniano de tres grados del mismo polímero, de masa molecular y distribución distinta.

Apreciamos cómo A y B tienen un mismo valor de viscosidad para valores bajos de gradiente de velocidad de cizalla, es decir, comparten el valor de “viscosidad de corte cero”, lo que significa que presentan el mismo peso molecular ( $\overline{M}_w$ ), puesto que la relación expresada previamente:  $\eta = \overline{M}_w^{3,4}$ , es válida para condiciones de bajo gradiente de velocidad. Por el contrario, C presenta un valor de viscosidad diez veces inferior, consecuencia de que su peso molecular es aproximadamente la mitad.

La diferencia entre las curvas descritas por los polímeros A y B reside en la diferencia de su distribución de masa molecular (MMD), de modo que en A es más ancha que en B (y en C).

Pues, distribuciones de masa más anchas generan mayores desviaciones del comportamiento Newtoniano. Una primera aproximación para la medición de la anchura de la distribución, reside en la relación  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  y, conforme se incrementa el efecto del

comportamiento no-Newtoniano, se considera una mejor aproximación al grado de anchura de distribución de MMD al cociente  $\frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w}$ .

Ya ha quedado definida la expresión del peso molecular  $\overline{M}_w$ , con lo que procedemos con la definición de:

$\overline{M}_n$  → Número de masa molar media, correspondiente con la expresión 3.2.3.2:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum M_i \cdot N_i}{\sum N_i} \quad (3.2.3.2)$$

$\overline{M}_z$  → Masa molar media, correspondiente con la expresión 3.2.3.3:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum M_i^3 \cdot N_i}{\sum M_i^2 \cdot N_i} \quad (3.2.3.3)$$

Además, podemos observar en la figura 3.2.3.1 cómo a elevados valores de gradientes de velocidad de cizalla, el efecto de distribución de masa molecular del polímero (MMD) anula el efecto de la masa molecular,  $\overline{M}_w$ , sobre la viscosidad aparente. Podemos observar en consecuencia, cómo las curvas de A y C intersectan.

Con objeto de demostrar el efecto de la distribución de masa molecular (MMD) en reología, se llevaron a cabo mediciones dinámicas oscilatorias empleando el reómetro rotacional de geometría de plato y plato para dos polímeros que presentan dos distribuciones de masa molecular claramente diferenciadas. Los polímeros sometidos a estudio fueron un LDPE estándar, el cual presentaba una ancha MMD y polietileno catalizado por metallocenos (mPE), con una estrecha MMD. Los valores del peso molecular de los polímeros sometidos a estudio, así como el de la aproximación de la distribución de masa molecular, referida al número de masa molar media, se representan en la tabla de la tabla 3.2.3.1:

*Tabla 3.2.3.1. Valores representativos de los polímeros sometidos a estudio.*

	<b>mPE Affinity PL1850</b>	<b>LDPE Lupolen 1840 H</b>
$\overline{M}_w$ (kg / kmol)	77100	258000
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	2,31	16,6

La dependencia de la distribución de masa molecular (MMD), puede ser observada de forma detallada en la figura 3.2.3.2, donde se representa la magnitud de la viscosidad compleja frente al valor de la velocidad angular (pues empleamos un viscosímetro rotacional):

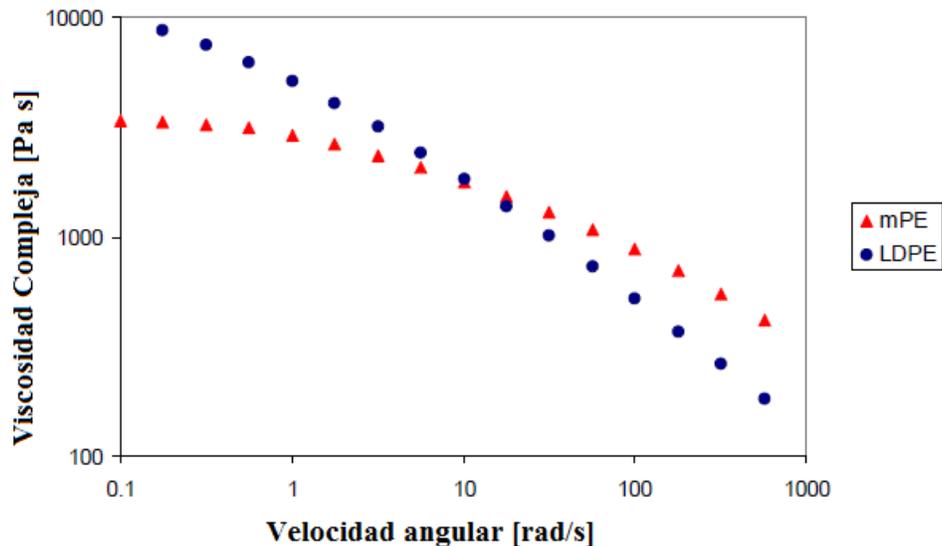


Fig. 3.2.3.2.- Viscosidad compleja frente a velocidad angular para los dos materiales objeto de estudio.

La tendencia observada en la figura 3.2.3.2 para los dos polímeros objeto de estudio es generalmente observada en polímeros, de modo que los valores elevados de viscosidad compleja observados a bajas velocidades angulares se tornan inferiores para mayores velocidades angulares, en el caso de MMD anchas, tales como las del polímero LDPE, respecto de distribuciones más estrechas, como la del mPE.

### 3.2.4.- Influencia de aditivos

La adición de elementos de relleno en materiales poliméricos es una práctica muy común en la industria, puesto que se consiguen modificar las propiedades iniciales del material en cuestión, según las exigencias deseadas.

A continuación, se introducen los posibles efectos que los distintos aditivos pueden tener sobre materiales termoplásticos, puesto que a lo largo del presente proyecto se pretende estudiar el efecto de esfuerzos tangenciales sobre mediciones reológicas llevadas a cabo sobre dos polímeros de poliestireno y dos de polipropileno, de naturaleza termoplástica.

La introducción de aditivos en este tipo de materiales puede llevarse a cabo por varios motivos, así pues aunque en la mayoría de los casos se introducen con objeto de modificar las

propiedades físicas del polímero, en algunos casos se emplearán simplemente como materiales de relleno o diluyentes de la matriz, con la finalidad de reducir el coste final del mismo.

Cabe señalar que, en cualquiera de los casos tendrá lugar la modificación de la considerada principal característica que define el comportamiento de estos materiales poliméricos, su viscosidad. Y el estudio de dicha propiedad, tal y como ha quedado definido previamente, se lleva a cabo mediante el estudio reológico del material.

En consecuencia, se intentan definir distintas expresiones que definan la dependencia de la viscosidad polimérica en función del efecto que genere el aditivo introducido.

En primer lugar, es necesario indicar que el efecto que los distintos aditivos pueden producir sobre las mezclas poliméricas obtenidas dependerá de:

- Tipo y cantidad de material de relleno añadido.
- Forma geométrica y tamaño de las partículas del material de relleno.
- Interacción entre el polímero y las partículas de relleno, así como de las partículas de relleno entre sí.
- Condiciones de flujo.

El punto de partida acerca del tratamiento del efecto de los aditivos sobre la reología de las mezclas de polímeros reside en la ecuación de Einstein (1906), la cual predice la viscosidad de un fluido Newtoniano que contiene una suspensión de esferas rígidas, muy diluidas:

$$\eta = \eta_1 \cdot (1 + k_E \cdot \phi) \quad (3.2.4.1)$$

Donde:

$\eta$  → Viscosidad de la mezcla.

$\eta_1$  → Viscosidad de la suspensión líquida, con aditivos.

$\phi$  → Fracción de volumen del aditivo.

$k_E$  → Coeficiente de Einstein, cuyo valor para aditivos esféricos en disolución es de 2,5 aunque otros autores han propuesto un rango de valores comprendidos entre 1,5 y 5,5 puesto que dicho coeficiente varía en función de la concentración, forma y tamaño de las partículas, así como en función de la naturaleza reológica del fluido.

Un amplio número de modificaciones empíricas a la expresión 3.2.4.1 han sido propuestas para caracterizar el modelo de viscosidad de un líquido con concentraciones moderadas de partículas esféricas. De entre dichos modelos cabe señalar el de Mooney (1951), Maron-Pierce (1956) y Krieger-Dougherty (1959), expresiones que tienen en cuenta la fracción máxima de empaque de las partículas, y donde los efectos de interacción están ausentes, pudiéndose por tanto expresar del siguiente modo:

$$\eta_r = \frac{f(\phi)}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{P'}} \quad (3.2.4.2)$$

Donde:

$\eta_r$  → Viscosidad reducida ( $\eta/\eta_1$ ).

$\phi_m$  → Fracción máxima de empaque del material de relleno, depende de la forma, tamaño y distribución de las partículas del aditivo.

$f(\phi)$  y  $P'$  → Varían en función del tipo de modelo empleado, por ejemplo, para la expresión de Maron-Pierce  $f(\phi)=1$  y  $P'=2$ .

Por último, señalar que la situación correspondiente a materiales termoplásticos se corresponde con la de fluidos de caracterización no-Newtoniana, comportamiento que podemos asemejar a la casuística de fluidos de tipo Newtoniano, de concentración elevada de partículas rígidas. Además, hemos de considerar a los fluidos Newtonianos en situación de incremento del gradiente de cizalla, consecuencia de la ruptura de aglomeraciones en la zona sometida a cizalla.

Para la mayoría de suspensiones de fluidos pseudoplásticos, la variación de la viscosidad aparente ( $\eta_a$ ) con el gradiente de velocidades de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ), se corresponde con la expresión (3.2.4.3):

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 - \Omega \cdot \dot{\gamma}^m} \quad (3.2.4.3)$$

Donde:

$\eta_0$  y  $\eta_\infty$  → Son viscosidades aparentes a gradientes de velocidad de cizalla muy bajos.

$\Omega$  y  $m$  → Son constantes empíricas que dependen del tamaño de las aglomeraciones y la resistencia a la ruptura de las partículas en la zona sometida a cizalla.

Suspensiones de elevada concentración de partículas, tales como la expresada, presentarán un valor de límite de fluencia a partir del cual, comenzarán a fluir.

Este hecho es consecuencia de la interacción entre partículas de tamaños irregulares, o de la presencia de puentes de hidrógeno establecidos en el punto de contacto entre partículas que quedarán unidas. Así pues, las fuerzas de atracción generadas, ya sean de origen físico o químico, dadas entre partículas en suspensión pueden promover procesos de floculación y desarrollar redes estructurales de partículas, que pueden ser destruidas por la aplicación de tensiones tangenciales.

La ecuación de Casson (1959) es comúnmente empleada para la descripción del proceso de cizallamiento en suspensiones Newtonianas concentradas, y se corresponde con la expresión (3.2.4.4):

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \tau_y^{\frac{1}{2}} + K \cdot \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}} \quad (3.2.4.4)$$

Donde:

$\tau_y$  → Tensión de cizalla.

$\dot{\gamma}$  → Gradiente de velocidades de cizalla.

$K$  → Constante obtenida empíricamente.

Este valor límite de tensión de cizalla  $\tau_y$ , representa el valor mínimo de tensión a aplicar sobre un determinado polímero fundido, para lograr que éste fluya. Pues, para valores de tensión inferiores a dicho límite  $\tau_y$  las partículas en suspensión del polímero fundido forman una red consistente, impidiendo el flujo del mismo.

Es por ello que, la influencia de aditivos sobre la viscosidad es especialmente relevante a valores bajos de gradiente de cizalla, perdiendo en contra importancia para valores superiores de dicho gradiente.

Para ejemplificar el efecto del contenido de aditivos sobre la reología de mezclas de polímeros, se muestran los resultados de las mediciones de la viscosidad tangencial frente al gradiente de velocidades de cizalla del termoplástico Polioximetileno (POM), también llamado Poliformaldehído, rellenado con fibra de vidrio en tres proporciones (0, 10 y 20 %).

Las mediciones fueron llevadas a cabo usando el reómetro rotacional Anton-Paar Physica MCR-301, en su disposición de cono y plato para gradientes de velocidad de cizalla bajos, y el reómetro capilar Göttfert Rheograph 6000 para elevados gradientes de cizalla, tal y como se muestra en la figura 3.2.4.1:

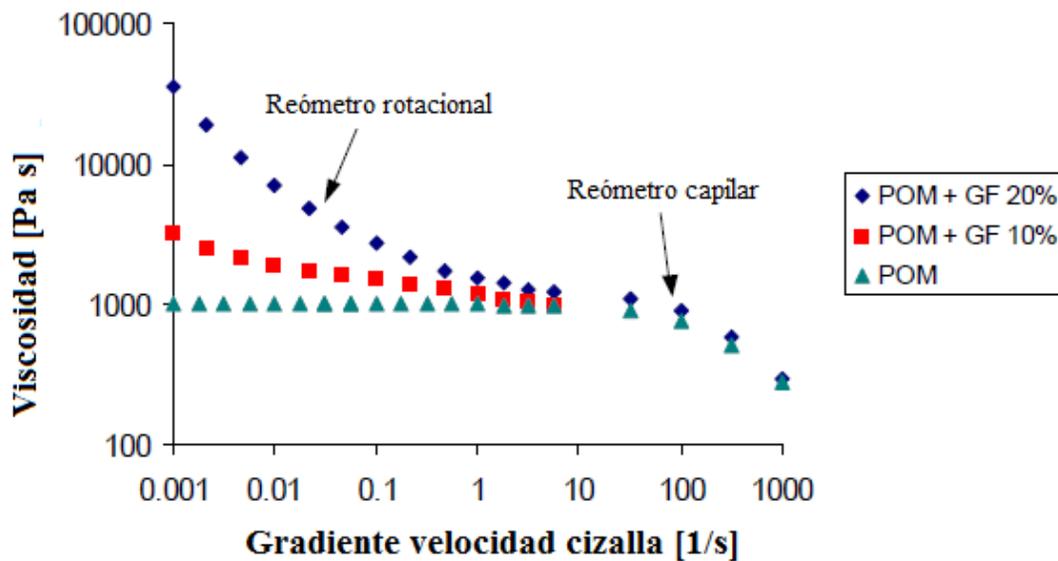


Fig. 3.2.4.1.- Viscosidad tangencial frente al gradiente de velocidad para Poliformaldehído (POM) con distintos porcentajes de aditivo de fibra de vidrio (GF).

Tal y como puede observarse en la figura 3.2.4.1, el efecto de las fibras (aditivos), es claramente apreciable a gradientes de velocidad de cizalla bajos, observándose cómo la viscosidad del polímero con 20% de aditivo es notablemente superior a la del mismo polímero con un 10% de aditivo y ésta, finalmente es significativamente superior a la del polímero sin aditivo.

En cambio, para gradientes de velocidad de cizalla superiores, el efecto de variación de la viscosidad en función del grado de adición del material de relleno en cuestión tiende a ser despreciable.

### 3.3. Métodos a implantar.

Tal y como ya ha quedado expresado previamente, se hace necesaria la utilización de reómetros de tipo capilar para llevar a cabo mediciones de viscosidad en estado estacionario, en condiciones de elevados gradientes de velocidad de cizalla.

Consecuencia de la realización de mediciones a partir de reómetros de tipo capilar, se asumen ciertas desviaciones del comportamiento real descrito por el polímero sometido a ensayo, tales como el efecto de caída de presión y de deslizamiento del material a la salida del capilar que constituye el equipo de medición de tipo capilar.

Por ello es que, surgieron las correcciones de Bagley y Rabinowitsch, con objeto de llevar a cabo las correcciones asumidas a la hora de llevar a cabo ensayos con reómetros de tipo capilar.

Las bases teóricas en que se fundamentan dichas correcciones realizadas sobre el efecto de presión y deslizamiento sobre la salida del capilar, se describen a continuación.

#### 3.3.1.- Bagley y Rabinowitsch.

Este tipo de correcciones surgen como consecuencia de la desviación de los valores obtenidos mediante ensayos sobre elementos fluidos basados en reómetros capilares, respecto del verdadero comportamiento fluido a la salida del citado reómetro capilar. Con los resultados obtenidos experimentalmente, se obtiene un valor de viscosidad tangencial denominado viscosidad aparente, definida como:

$$\eta_a = \frac{\tau_{wa}}{\dot{\gamma}_{wa}}$$

Se observa que, para determinadas aplicaciones industriales, la aceptación de la aproximación realizada en la determinación de la viscosidad fluida, respecto al deslizamiento y caída de presión en las paredes del capilar, no es aceptable.

En consecuencia, surgen las denominadas correcciones de Bagley y Rabinowitsch:

- Corrección de Bagley.

La corrección de Bagley se fundamenta en la corrección del exceso de caída de presión en la entrada al capilar, donde el elemento fluido se somete a un fuerte estrechamiento. La aplicación de la corrección de Bagley requiere que las mediciones sean llevadas a cabo con al menos dos (preferiblemente tres o cuatro) capilares del mismo diámetro, pero de distinta relación L/D.

Para cada valor del gradiente de velocidad aparente en la pared se obtendrá un punto que define la caída de presión total frente a la relación de longitud-diámetro ( $L/D$ ) del capilar, con lo que el valor de la caída de presión en la entrada al capilar puede ser determinado por extrapolación a cero de la relación  $L/D$ . En consecuencia, el valor verdadero de la tensión tangencial en la pared puede ser calculado como sigue:

$$\tau_w = \frac{\Delta p - \Delta p_e}{2 \cdot L/R} \quad (3.3.1.1)$$

Por último, señalar que hay otro modo de cálculo de la caída de presión a la entrada del capilar ( $\Delta p_e$ ) que consiste en medirlo directamente usando un orificio de extinción como puede ser un capilar cuya longitud nominal es cero.

- Corrección de Rabinowitsch.

Esta corrección es un modo de determinar el verdadero gradiente de velocidad en la pared del capilar para fluidos no Newtonianos que presentan un perfil de velocidades no parabólico.

Es decir, para el caso de fluidos pseudoplásticos (shear-thinning), tales como polímeros fundidos, el perfil de velocidades en el capilar es superior al definido para fluidos Newtonianos.

Para corregir dicha desviación respecto del comportamiento Newtoniano, Rabinowitsch expresa:

Como se ha indicado previamente, el flujo que llega al conducto capilar es un dato conocido ( $Q$ ), pero para determinar la viscosidad en función de dicho caudal, hemos de conocer el gradiente de velocidad de cizalla  $(dv_x/dr) = \dot{\gamma}$ .

El caudal  $Q$  está relacionado con  $v_x$ , mediante la expresión:

$$Q = 2 \cdot \pi \cdot \int_0^R v_x(r) \cdot r \cdot dr \quad (3.3.1.2)$$

Integrando por partes y asumiendo la condición de no deslizamiento, se obtiene:

$$Q = -\pi \cdot \int_0^R r^2 \cdot \left( \frac{dv_x}{dr} \right) \cdot dr \quad (3.3.1.3)$$

De este modo poseemos el gradiente de velocidad ( $dv_x/dr$ ), pero dicho valor depende de la variable de integración y se encuentra dentro de la integral. Para conseguir extraer dicho coeficiente de la integral, se ha de realizar un cambio de variable de modo que:

$$- \quad r \Leftrightarrow \tau$$

Usando la ecuación que expresa la relación de la tensión tangencial con dicho factor en la pared, y a su vez con el radio del tubo, llegamos a la expresión siguiente:

$$\tau_{12} = \tau_{rx} = \frac{r}{R} \cdot \tau_w$$

Usando la expresión obtenida, llegamos a la relación:

$$dr = \frac{R}{\tau_w} \cdot d\tau_{12}$$

Así, sustituyendo  $r$  y  $dr$  en la ecuación 3.3.1.3 se obtiene:

$$\frac{Q \cdot \tau_w^3}{\pi \cdot R^3} = - \int_0^{\tau_w} \tau_{12}^2 \left( \frac{dv_x}{dr} \right) \cdot d\tau_{12} \quad (3.3.1.4)$$

Realizando la derivada respecto de la tensión tangencial en la pared ( $\tau_w$ ) de 3.3.1.4, se obtiene:

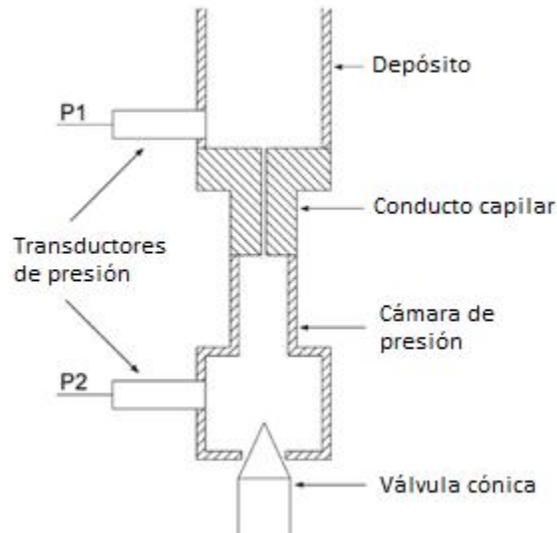
$$\frac{3 \cdot \tau_w^2 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} + \frac{\tau_w^3}{\pi \cdot R^3} \cdot \frac{dQ}{d\tau_w} = - \tau_w^2 \cdot \frac{dv_x}{dr} \Big|_{\tau_w} \quad (3.3.1.5)$$

De modo que, reagrupando, se llega finalmente a la denominada ecuación de Weissenberg-Rabinowitsch:

$$\frac{-dv_x}{dr} \Big|_{\tau_w} = \dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \cdot \dot{\gamma}_{aw} \cdot \left( 3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_w} \right) \xrightarrow{n' = \frac{d(\ln \tau_w)}{d(\ln \dot{\gamma}_{aw})}} \dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{aw} \cdot \left( \frac{3 \cdot n' + 1}{4 \cdot n'} \right) \quad (3.3.1.6)$$

Es de interés pues expresar que la gran mayoría de estudios recientes basados en mediciones de viscosidad a elevadas presiones de mezclas de polímeros, se llevan a cabo

mediante un reómetro capilar, acondicionado con una construcción especial de cámara de presión adjunta a la salida del capilar, tal y como se muestra en el esquema de la figura 3.3.1.1:



*Fig. 3.3.1.1. Esquema de la cámara de presión adicional a la salida del capilar del reómetro.*

El principal atractivo de este enfoque es que solamente son necesarias mínimas modificaciones sobre el reómetro capilar estándar a fin de obtener valores más fiables.

A pesar de ello, actualmente todos los tipos de reómetros de tipo capilar siguen presentando inconvenientes en su funcionamiento, principalmente debido a la no uniformidad de la presión y tensión tangencial en la sección capilar objeto de estudio. Por ello es que este tipo de disposición suele inducir a errores asociados a deslizamiento y caída de presión en el capilar y lógicamente este tipo de errores han de tenerse en cuenta.

En consecuencia surgieron correcciones asociadas a los valores obtenidos experimentalmente, con objeto de obtener los verdaderos valores de tensión tangencial en la pared del capilar (corrección de Bagley), y los verdaderos valores del gradiente de velocidad en la pared del capilar (corrección de Rabinowitsch), tal y como hemos indicado.

Obviamente, la influencia de la variable presión a la salida del capilar, complica notablemente el estudio del efecto de ésta sobre determinadas variables objeto de estudio, como lo es la viscosidad del polímero.

A pesar de las deficiencias que un ensayo de este tipo conllevan, el empleo de una cámara de presión a la salida del capilar del reómetro ofrece una situación óptima de compromiso entre complejidad y precisión, tal y como se puede apreciar en un estudio donde se

comparan las distintas técnicas de medición para evaluar la dependencia de la presión con la viscosidad (Goubert, A ;2001).

### 3.3.2.- Regla de Cox-Merz

La denominada “regla” de Cox-Merz es una relación empírica que ha resultado de gran utilidad en reología.

Fue observado por Cox y Merz (1958), que para ciertos sistemas poliméricos existe una correspondencia entre la viscosidad tangencial en estado estático ( $\eta$ ), representada frente al gradiente de velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) y la magnitud de la viscosidad compleja en estado dinámico  $|\eta^*|$ , representada frente a la velocidad angular ( $\omega$ ).

- Viscosidad tangencial ( $\eta$ ) frente a gradiente de velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ).

#### Caso estático.

Previamente ha quedado definido el valor de la viscosidad tangencial, así como su dependencia respecto del gradiente de velocidad de cizalla, tal y como se indica en la expresión 3.3.2.1, definidos para estado estacionario.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.3.2.1)$$

Donde:

$\tau \rightarrow$  Tensión tangencial.

$\dot{\gamma} \rightarrow$  Gradiente de velocidad de cizalla.

Dentro del estado estacionario, cabe recordar que, para elevados gradientes de velocidad, se procede con la medición de la viscosidad fluida a través de *reómetros capilares*, presentando éstos el inconveniente de la necesidad de corrección de los valores obtenidos experimentalmente, tal y como expresa la citada corrección de Bagley-Rabinowitsch.

A lo largo del presente proyecto se expone además, la posibilidad de la determinación de la viscosidad fluida a través de los *reómetros rotacionales* de disposición cono y plato o plato y plato. Los reómetros rotacionales, en general, serán capaces de operar tanto en modo estacionario como en modo dinámico.

En modo estático, tal y como se ha indicado en el caso de los reómetros capilares, la viscosidad tangencial se medirá como una función del gradiente de velocidad de cizalla, a través de la citada expresión 3.3.2.1.

En este tipo de mediciones, la *configuración de cono y plato* presenta la ventaja de generar un gradiente de velocidades de cizalla constante a lo largo de la muestra. El funcionamiento de este tipo de reómetros ha sido descrito en el apartado 3.1.2. A) Reómetro de cono y plato, pero pueden destacarse las siguientes expresiones como representativas y notablemente importantes a la hora de proceder con el cálculo de la viscosidad tangencial fluida:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \theta} \approx \frac{\Omega}{\theta} \quad (3.3.2.2)$$

$$\eta = \frac{3 \cdot M \cdot \theta}{2 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \Omega} \quad (3.3.2.3)$$

Donde el radio de los platos (R) y el ángulo cónico ( $\theta$ ) son valores geométricos conocidos, y el valor de la velocidad angular ( $\Omega$ ), así como el torque (M) se corresponden con magnitudes medidas a partir del funcionamiento de la máquina.

Por ello es que, el valor del gradiente de velocidad de cizalla y, finalmente el valor de la viscosidad tangencial, son obtenidos para el estado estacionario de forma directa y considerablemente precisa a través del reómetro rotacional de cono y plato, especialmente para bajos gradientes de velocidad.

La *configuración de plato y plato*, en cambio, impone un gradiente de velocidades de cizalla no uniforme a lo largo de la muestra, de modo que toma un valor nulo en la parte central del plato, el cual tiende hacia un valor máximo en el borde del mismo. Por ello es que, es preferida la configuración de cono y plato para la realización de mediciones de viscosidad tangencial.

- Viscosidad compleja  $|\eta^*|$  frente a velocidad angular ( $w$ ).

#### Caso dinámico.

Por otro lado, es importante tener en cuenta que, en reometría rotacional, las mediciones en estado dinámico son ampliamente empleadas para determinar las propiedades viscoelásticas lineales de materiales poliméricos. Y, es en dichas mediciones donde la muestra se ve expuesta a variaciones de gradientes de deformación (tensión) de tipo sinusoidal de frecuencia angular,  $w$ .

Ha de señalarse además la existencia de una amplitud angular ( $\phi_0$ ) en la medición del torque, aunque es cierto que, es de un valor lo suficientemente pequeño como para mantener la deformación dentro de la región lineal.

Será la configuración geométrica rotacional de plato y plato la empleada para llevar a cabo este tipo de mediciones. Así, como resultados experimentales, se obtendrán los valores de módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de pérdidas ( $G''$ ):

$$G' = \frac{2 \cdot M_0 \cdot h \cdot \cos \delta}{\pi \cdot R^4 \cdot \phi_0}$$

$$G'' = \frac{2 \cdot M_0 \cdot h \cdot \sin \delta}{\pi \cdot R^4 \cdot \phi_0} \quad (3.3.2.4)$$

Donde:

- $M_0$  → Amplitud del torque.  
 $h$  → Distancia dada entre los platos del reómetro.  
 $\delta$  → Desfase de magnitud, carácter sinusoidal.  
 $R$  → Radio de platos del reómetro.

A partir de estos valores, se obtiene la viscosidad compleja, función de la velocidad angular, tal y como se ha indicado previamente, en el apartado 3.1.2 Reómetro rotacional del presente proyecto, expresión 3.1.2.6:

$$|\eta^*| = \left[ \left( \frac{G'}{w} \right)^2 + \left( \frac{G''}{w} \right)^2 \right]^{1/2}$$

- *Bases teóricas en las que se fundamenta.*

Hasta muy recientemente existían especulaciones acerca de que no se había establecido base teórica alguna para justificar la correlación expresada por la regla de Cox-Merz, llegándose a pensar que la correspondencia establecida era meramente fortuita, fundamentada únicamente en casos experimentales.

Sin embargo, recientemente se han generado principios teóricos que justifican el comportamiento de materiales poliméricos definido por la regla de Cox-Merz.

El punto de partida para la aplicación de la correspondencia indicada, es un requisito referido a la mecánica del continuo sobre el que se lleva a cabo la medición, de modo que ha de cumplirse que la viscosidad estática y la viscosidad dinámica sean coincidentes para los límites de gradientes de velocidad bajos, tal y como se indica en la expresión 3.3.2.5:

$$\eta'(w)|_{w \rightarrow 0} = \eta\left(\dot{\gamma}\right)|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (3.3.2.5)$$

Es decir, para valores de gradientes de velocidad que tienden a cero, existe correlación entre los valores de viscosidad tangencial y viscosidad dinámica, quedando esta última definida a través de la expresión:

$$\eta'(w) = \frac{G''(w)}{w} \quad (3.3.2.6)$$

Además, considerar que la contribución de la componente elástica sobre la viscosidad dinámica,  $\eta'(w)$ , desaparece para dichos límites de baja frecuencia, con lo que la expresión 3.3.2.5 puede reescribirse, obteniéndose la denominada regla de Cox-Merz.

$$|\eta^*(w)|_{w \rightarrow 0} = \eta\left(\dot{\gamma}\right)|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (3.3.2.7)$$

- *Utilidades de la regla de Cox-Merz*

A la hora de emplear la regla de Cox-Merz es muy importante asegurar que se emplean los valores apropiados para la viscosidad tangencial,  $\eta\left(\dot{\gamma}\right)$ , así como para la viscosidad compleja,  $|\eta^*|$ .

Por ejemplo, en ambos casos, los datos han de venir referidos al estado estático, es decir, sin verse afectados por efectos transitorios debidos a flujos secundarios, oscilación, inercia o tixotropía. Por ello es que, es importante el empleo de la geometría adecuada para la determinación de la viscosidad del modo más preciso posible. De ahí las asociaciones establecidas anteriormente entre los equipos y los cálculos asociados, en función de las condiciones de medición.

Con ello, expresar que si se aplica de modo correcto, la regla de Cox-Merz puede llegar a poseer un valor extraordinario en reología, encontrándonos con casuísticas en las que el empleo de esta regla es imprescindible:

a) La principal aplicación consiste en la predicción del valor de la viscosidad tangencial,  $\eta\left(\dot{\gamma}\right)$ , a partir de mediciones de carácter oscilatorio.

Pues, para algunos sistemas poliméricos, la medición de la viscosidad en estado estacionario, sobre todo si viene referida a elevados gradientes de velocidad de cizalla, es compleja. Esto es debido a factores tales como la fractura de la muestra, flujos secundarios, etcétera.

En consecuencia, señalar que las mediciones en estado oscilatorio suelen ser de mayor precisión y fiabilidad. Por ello es que, para mediciones en estado estacionario, a elevados gradientes de velocidad de cizalla, donde se hace necesario el empleo de reómetros capilares, en los que se asumen determinados errores, puede ser de gran interés la determinación de la viscosidad tangencial a partir de mediciones oscilatorias, por correlación a través de la regla de Cox-Merz.

b) La regla puede ser además empleada para la predicción del valor de la viscosidad compleja,  $|\eta^*|$ , a partir de datos referidos al estado estacionario.

Esta aplicación cobra especial importancia en circunstancias en las que, por ejemplo, el modo de operación oscilatorio no se encuentra disponible.

c) Por último, expresar que la regla puede ser también empleada con fines analíticos. Un amplio conocimiento sobre la microestructura de materiales poliméricos es deducido a partir de la aplicación de la regla de Cox-Merz.

## 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1.- Correcciones de Bagley y Rabinowitsch

En esta sección se ilustra la corrección del flujo capilar de los polímeros poliestireno y polipropileno.

Los experimentos se llevan a cabo con el reómetro capilar Göttfert Rheograph 6000, el cual se equipa con capilares de diámetro  $D = 1$  mm y longitud  $L = 20$  mm y, en el caso de corrección del efecto de la presión se introducirá aguas abajo del capilar una cámara de presión también manufacturada por Göttfert, tal y como se ha expresado en la figura 3.2.1.1 que aparece en apartado 3 del presente proyecto, referido a la descripción de los materiales y métodos a emplear. Así se muestra un diagrama de la disposición de la citada cámara de presión en el reómetro capilar, objeto de llevar a cabo la corrección de la caída de presión a su salida.

#### - Determinación de la viscosidad aparente sin ningún tipo de corrección.

El comportamiento del reómetro capilar ha quedado definido de modo detallado en el apartado de materiales y métodos del presente proyecto.

A partir de los datos experimentales obtenidos, se procede con la determinación de la viscosidad fluida, denominada viscosidad aparente en las paredes del capilar, pues se obtiene a partir de los valores medidos de tensión tangencial y deformación del material en las paredes del capilar, tal y como se indica a continuación:

- Viscosidad aparente:

$$\eta_a = \frac{\tau_{wa}}{\dot{\gamma}_{wa}} \quad (4.1.1)$$

- Donde:

$\tau_{wa}$  → Tensión tangencial aparente en la pared.

$\dot{\gamma}_{wa}$  → Gradiente de velocidad de cizalla (deformación) aparente en la pared.

En el presente proyecto, se llevaron a cabo ensayos para los materiales poliméricos poliestireno y polipropileno, para las temperaturas de 200 y 230° C. En la siguiente figura 4.1.1 se representan gráficamente los valores de viscosidad aparente, calculada a partir de datos experimentales, sin ningún tipo de corrección, frente al gradiente de deformación aparente en la pared para los polímeros poliestireno (PS158K y PS143E), a dos temperaturas de trabajo, 200 y 230 grados Celsius.

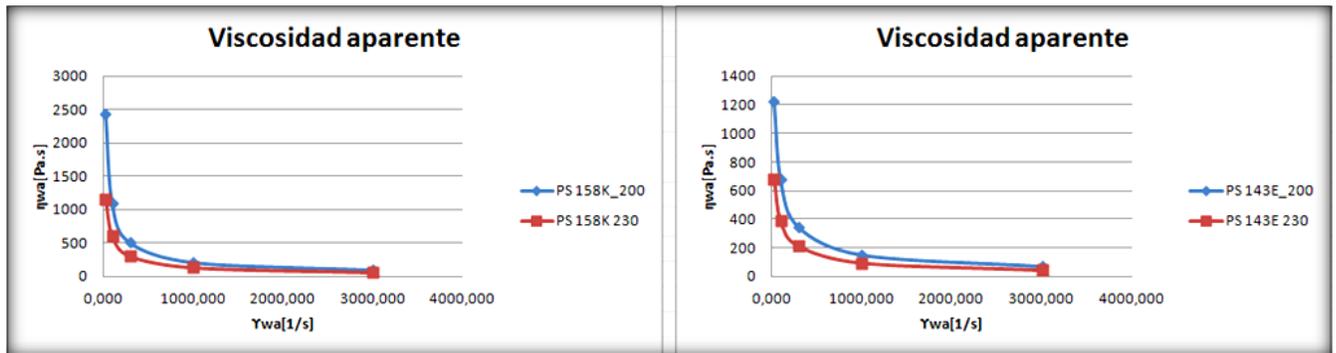


Fig. 4.1.1. Viscosidad aparente frente gradiente deformación PS 158 K y PS 143 E

De la figura 4.1.1 puede extraerse cómo la viscosidad es exponencialmente decreciente respecto a incrementos en la velocidad de cizalla.

En lo referido a la dependencia con la temperatura, el comportamiento del poliestireno sometido a ensayo, al igual que en la mayoría de materiales, resulta decreciente frente a incrementos de temperatura.

Con objeto de expresar la dependencia con la temperatura de los cuatro polímeros objeto de estudio, los dos tipos de poliestireno representados en la figura 4.1.1, y los polímeros de polipropileno, PP HP501P y PP HP501L, se representa en la figura 4.1.2 la viscosidad aparente de dichos materiales, respecto de las dos temperaturas objeto de estudio, 200 y 230 °C, para los valores constantes mínimo y máximo de velocidad de cizalla a los que se llevan a cabo los ensayos:

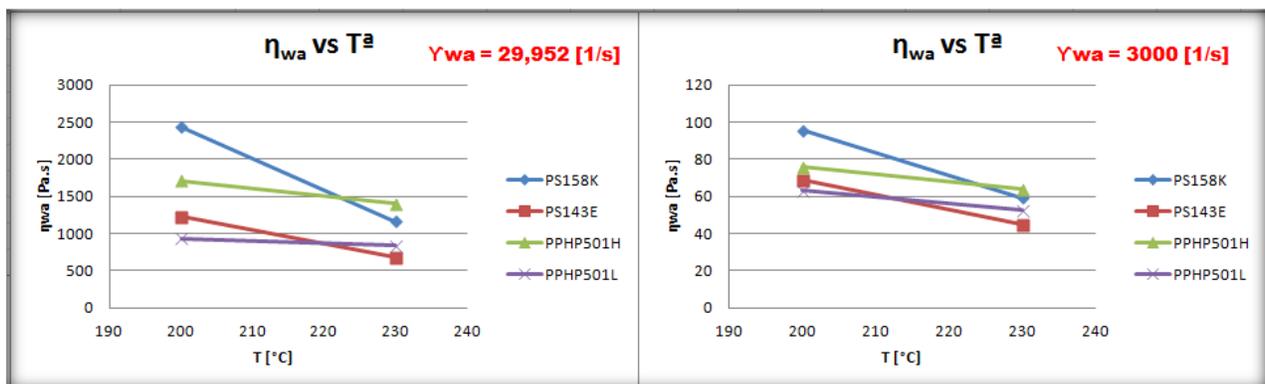


Fig. 4.1.2. Dependencia de la viscosidad respecto de la temperatura para los polímeros PS y PP.

Puede observarse cómo la dependencia respecto de la temperatura de los polímeros PS 158K y PP HP 501H es mayor que la de los polímeros PS 143 E y PP HP501L, respectivamente. Esto trae como consecuencia el que, si por ejemplo, se lleva a cabo sobre los polímeros PS 143 E y PP HP501L la operación de moldeo por inyección, debido a que su viscosidad es menos

dependiente respecto de la temperatura, para la resolución de posibles problemáticas tales como el llenado del molde sin dejar huecos, con aumentar la temperatura no será suficiente, sino que además se ha de incrementar la presión de alimentación.

Es de gran interés por tanto, el tener en cuenta el citado efecto de la presión en el capilar, así como el del deslizamiento del polímero, sobre todo en determinados procesos industriales como la citada operación de inyección en molde y la operación de extrusión, respectivamente.

En consecuencia, aparecen las correcciones sobre el efecto de la presión (Bagley), así como sobre el deslizamiento en el capilar (Rabinowitsch).

Los resultados obtenidos de la aplicación de dichas correcciones a los ensayos llevados a cabo son los citados a continuación:

### **- Corrección de Bagley.**

La corrección de Bagley viene referida a la corrección de la presión medida en el capilar, consecuencia de las pérdidas que se producen consecuencia de la reducción en radio entre el depósito y el citado capilar. La presión medida ( $\Delta p$ ) viene referida a la presión en el depósito, por ello es que, la caída de presión a grosso modo, es decir, sin tener en cuenta factores externos, se calcula dividiendo dicha presión medida entre la longitud del capilar ( $L$ ).

En cambio, la verdadera caída de presión a la que se somete el fluido objeto de estudio, no es la calculada a grosso modo, sino que se ha de tener en cuenta la caída de presión que se produce justo a la entrada del capilar. Por ello es que, la caída de presión verdadera a la que se somete el fluido, es la medida a grosso modo, menos la caída de presión a la entrada del capilar.

Pero, la cuestión es ¿cómo se determina la caída de presión a la entrada del capilar?

Recordamos que el valor de la tensión tangencial aparente en la pared es:

$$\tau_{wa} = \frac{\Delta p \cdot R}{2 \cdot L} \quad (4.1.2)$$

Lo cual también puede ser expresado como:

$$\Delta p = 2 \cdot \tau_{wa} \cdot \frac{L}{R} \quad (4.1.3)$$

Con lo que, si realizamos una serie de ensayos para una variedad determinada de capilares y para valores constantes de tensión cortante aparente en la pared ( $\tau_{wa}$ ), podremos proceder con la representación gráfica del valor de  $\Delta p$  frente a la relación  $L/R$ . Como resultado,

tendremos una recta cuya pendiente es  $2 \cdot \tau_{wa}$  y que pasa por el origen ( $z=0$ ), tal y como se puede apreciar en la figura 4.1.3:



Fig. 4.1.3. Presión del fluido (corregido y sin corregir) a lo largo de todo el capilar.

Como hemos razonado, la corrección se corresponde con la diferencia de la caída de presión medida a grosso modo y la caída de tensión en la entrada al capilar. Desde el punto de vista analítico se puede llevar a cabo dicha corrección considerando que:

$$\Delta p_{bruta} = (\text{pendiente}) \cdot \frac{L}{R} + (\text{int\_medio}) = 2 \cdot \tau_w \cdot \frac{L}{R} + \Delta p_{ent} \quad (4.1.4)$$

Indicar que en esta expresión 4.1.4, el valor de la tensión tangencial no es aparente, porque se tiene en cuenta la caída de tensión a la entrada del capilar.

Finalmente, reorganizar la expresión de modo que se obtiene:

$$\Delta p_{corregida} = (\Delta p_{bruta} - \Delta p_{ent}) = 2 \cdot \tau_w \cdot \frac{L}{R} \quad (4.1.5)$$

Es por lo que, el valor de la tensión tangencial que se corresponde con los resultados experimentales, se ha de calcular mediante la expresión:

$$\tau_w = \frac{\Delta p_{corregida} \cdot R}{2 \cdot L} \quad (4.1.6)$$

El modo en que experimentalmente se mide la  $\Delta p_{ent}$  es mediante el ensayo del flujo a través del reómetro, para un capilar denominado orificio de extinción, el cual se caracteriza por poseer el mismo diámetro de los capilares del resto de ensayos ( $D = 1 \text{ mm}$ ), pero su longitud nominal ha de ser nula.

A la hora de llevarlo a la práctica, es imposible la obtención de longitud nula, con lo que se toma un valor muy pequeño, en nuestro caso de 2 mm.

El valor final de la viscosidad, tras la aplicación de la corrección de Bagley, consiste en:

$$\eta_{Bagley} = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_{wa}} \quad (4.1.7)$$

Los valores de la viscosidad de Bagley corregida, frente al gradiente de velocidades de cizalla aparente en la pared, para los polímeros poliestireno PS143E y polipropileno PPHP501L, para las temperaturas de 200 y 230 grados Celsius, se corresponde con la figura 4.1.4:

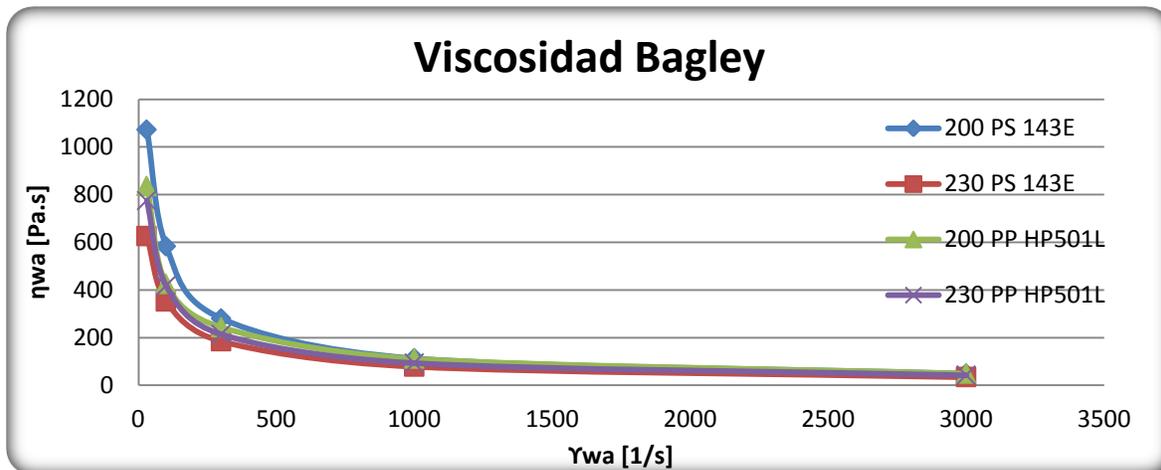


Fig. 4.1.4. Viscosidad corregida Bagley para dos temperaturas.

De la figura 4.1.4 podemos extraer que a 230° C los valores de la viscosidad son ligeramente menores que a 200° C, tal y como se había apreciado en el caso de la viscosidad aparente.

Es decir, el comportamiento de los materiales objeto de estudio respecto de la temperatura y del efecto de la velocidad de cizalla no sufre variaciones respecto a la corrección de Bagley en el cálculo de la viscosidad. La principal diferencia en los valores de viscosidad de Bagley, respecto de la viscosidad aparente, es que se obtienen valores de viscosidad menores al ser estos corregidos respecto del efecto de la presión, tal y como puede apreciarse en la figura 4.1.5:

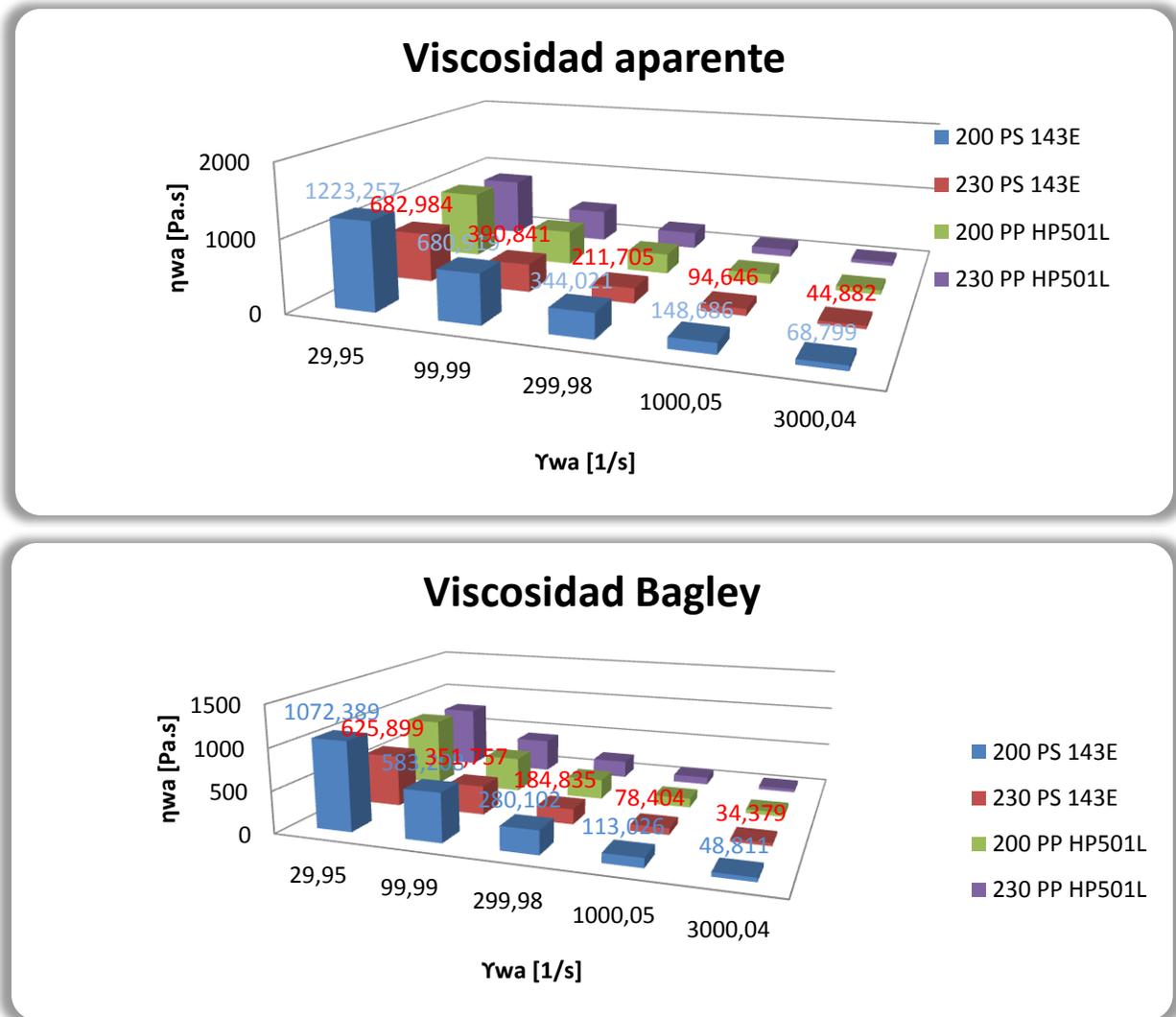


Fig. 4.1.5. Viscosidad aparente y viscosidad Bagley para los materiales PS 143E y PP HP501 L a 200 y 230 °C.

- **Corrección de Bagley-Rabinowitch.**

La corrección de Bagley-Rabinowitch consiste en la determinación de la viscosidad a partir del cociente de la tensión tangencial y el gradiente de velocidad de cizalla, ambos corregidos, con objeto de corregir la desviación del comportamiento fluido respecto del de fluidos Newtonianos.

$$\eta_{\text{corregida}} = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (4.1.8)$$

Señalar que la tensión tangencial corregida se obtendrá tal y como se ha definido en la corrección de Bagley. Sin embargo, respecto al gradiente de velocidad de cizalla, se corregirá como ya se ha indicado en el apartado de materiales y métodos del presente proyecto, en la ecuación 3.2.1.6, que consiste en:

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{aw} \cdot \left( \frac{3 \cdot n' + 1}{4 \cdot n'} \right)$$

Donde:

$$n' = \frac{d(\ln \tau_w)}{d(\ln \dot{\gamma}_{aw})} \quad (4.1.9)$$

Puesto que con la corrección de Bagley nos es posible determinar el valor de tensión tangencial en la pared y tenemos el valor del gradiente de velocidades de cizalla aparentes, hemos de proceder con la representación gráfica de ambos factores, con objeto de su aproximación a una ecuación polinómica de segundo orden del tipo:

$$y = c_0 + c_1 \cdot x + c_2 \cdot x^2 \quad (4.1.10)$$

Asociando los valores de los factores objeto de estudio a las variables x e y, de modo que:

$$\begin{aligned} x &= \log(\dot{\gamma}_{aw}) \\ y &= \log(\tau_w) \end{aligned} \quad (4.1.11)$$

De modo que, el valor de n' se corresponde con:

$$n' = \frac{\partial y}{\partial x} = 2 \cdot c_2 + c_1 \quad (4.1.12)$$

A modo de ejemplo, se indica el modo de determinación del parámetro  $n'$  para el material PS 158K:

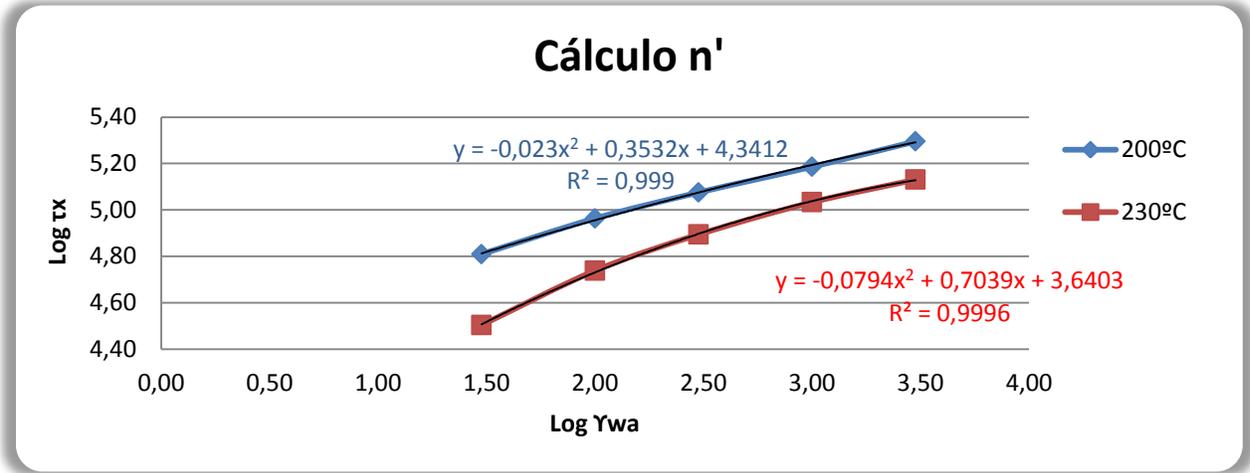


Fig. 4.1.6. Determinación del parámetro  $n'$  para el material PS 158K, mediante aproximación a ecuación polinómica de segundo orden.

Aplicando la definición de  $n'$  expresada en la ecuación 4.1.12, para los casos objeto de estudio a lo largo del presente proyecto, se obtiene la tabla 4.1.1 siguiente:

Tabla 4.1.1.- Valores obtenidos de  $n'$  para los materiales objeto de estudio.

$n'$	$T = 200^{\circ} C$	$T = 230^{\circ} C$
<b>PS158K</b>	0,3072	0,5451
<b>PS143E</b>	0,5838	0,6531
<b>PP HP501H</b>	0,4801	0,4655
<b>PP HP501I</b>	0,6030	0,5759

Una vez determinados los distintos valores de  $n'$ , pueden obtenerse los valores del gradiente de tensión de cizalla corregido  $y$ , en consecuencia, el valor de la viscosidad corregida.

Con dichos valores, podemos proceder finalmente con la representación gráfica de la viscosidad corregida frente al gradiente de deformación en la pared, obteniendo como resultado la gráfica de la figura 4.1.7:

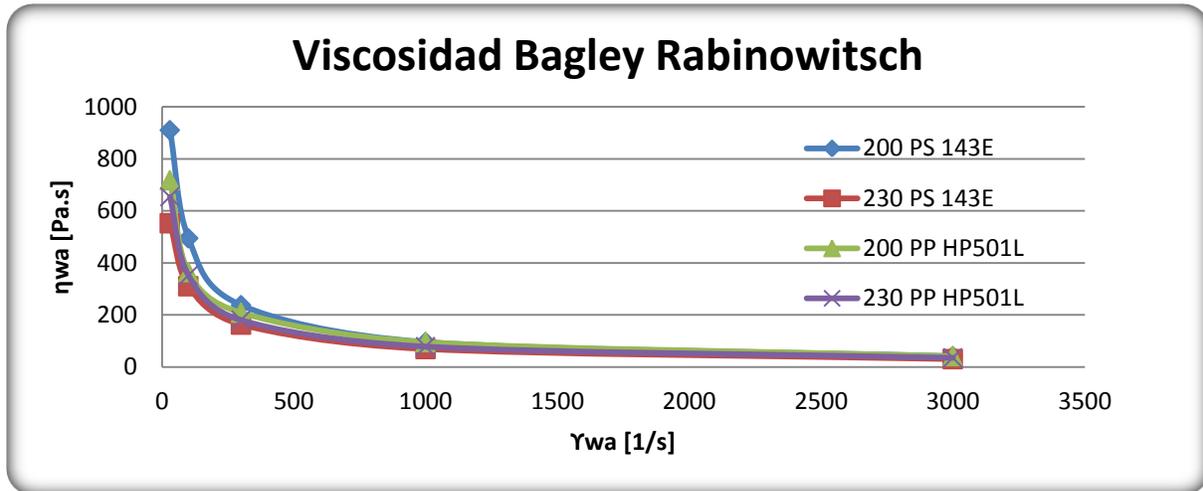


Fig.4.1.7. Representación de la viscosidad corregida frente al valor del gradiente de velocidad de cizalla en la pared, para PS 143 E y PP HP501L

De la gráfica 4.1.7 podemos observar que el comportamiento de los materiales frente a variaciones en temperatura y gradiente de velocidad de cizalla, es idéntico al observado en el caso de la viscosidad aparente y de la viscosidad de Bagley.

En cambio, al igual que los valores de viscosidad de Bagley presentaban un cierto descenso respecto de los valores de viscosidad aparente, debido a la corrección por el efecto de la presión, los valores de la viscosidad corregida de Bagley-Rabinowitsch son ligeramente inferiores a los valores de viscosidad Bagley, consecuencia de la corrección del efecto de deslizamiento.

Con objeto de comparar los tres tipos de viscosidad definidos, procedemos con la representación gráfica de la viscosidad sin corregir, viscosidad corregida Bagley y la viscosidad corregida para el caso del poliestireno PS158K frente al valor del gradiente de velocidad aparente en la pared, obteniendo las curvas que se muestran en la figura 4.1.8:

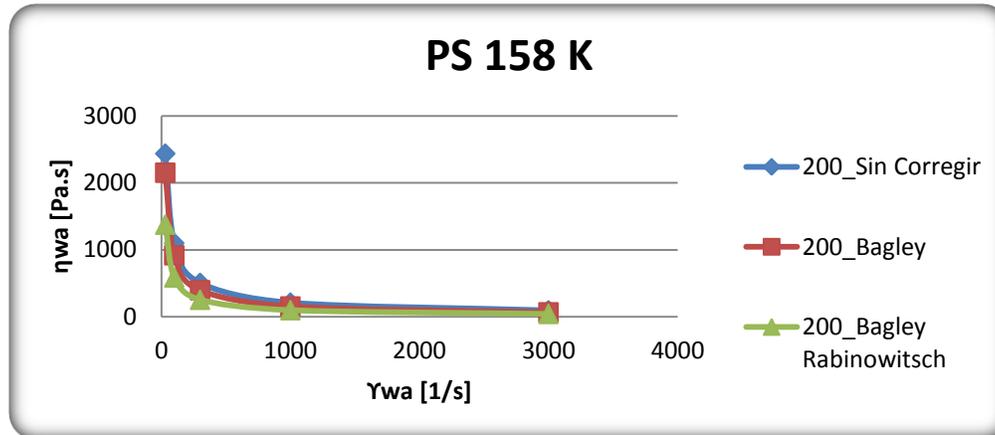


Fig.4.1.8. Representación viscosidades frente al gradiente de deformación aparente para el polímero PS158 K, a 200°C.

Tal y como habíamos previsto, se observan valores decrecientes de viscosidad conforme se aplican las correcciones al cálculo de la misma.

De igual modo, referido en este caso al material PS 143 E, puede observarse en la figura 4.1.9 dicha disminución del valor de la viscosidad conforme se aplican las correcciones, partiendo de valores menores para el caso a 230 °C, respecto del caso de 200 °C.

Además, puede observarse cómo la disminución del valor de la viscosidad es tanto mayor cuanto mayor es el valor de viscosidad inicial. Es decir, la corrección es especialmente significativa para menores valores de temperatura y de gradiente de velocidad de cizalla.

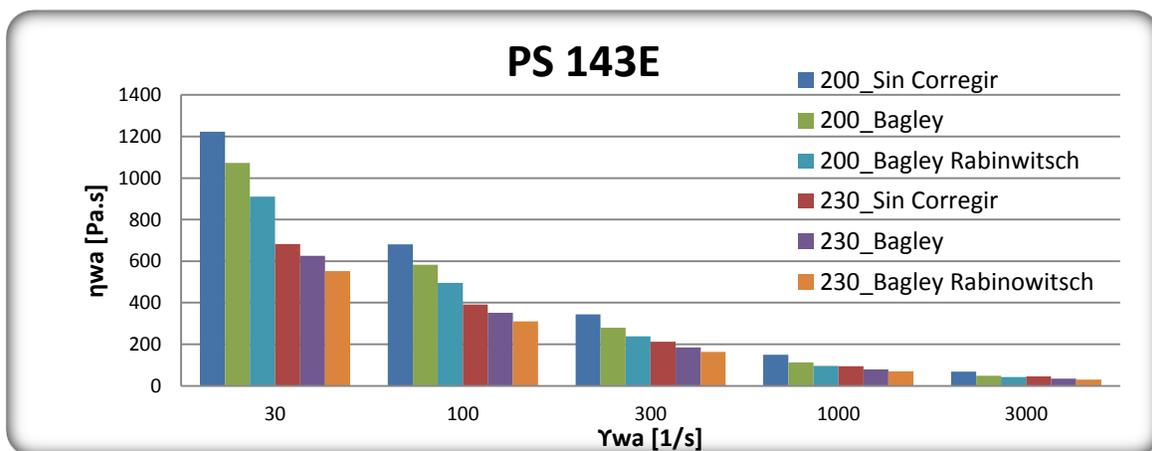


Fig. 4.1.9. Variación del valor de la viscosidad según tipos de corrección aplicados y temperatura, para el polímero PS 143E.

### 4.2.- Influencia correcciones sobre procesos industriales

Es de especial interés el considerar la influencia de la corrección de los datos obtenidos experimentalmente a partir de reómetros de tipo capilar, especialmente necesarios para casuísticas a elevada velocidad de deformación.

Consecuencia de la medición reológica a través de reómetros de tipo capilar, se asumen errores en la caída de presión a la salida del capilar, así como de deslizamiento. El error en la caída de presión a la salida del capilar adquiere especial importancia en operaciones industriales tales como inyección por molde y, el efecto de deslizamiento es de interés tenerlo en cuenta en operaciones tales como la de extrusión.

Así pues, las correcciones llevadas a cabo por Bagley-Rabinowitsch resultan ser de una gran utilidad si se extrapolan los resultados a casuísticas relacionadas con los procesos industriales enunciados. En dichos casos, resulta ser de gran interés el conocer los efectos de caída de presión y deslizamiento que, en otros casos, puede considerarse despreciable.

#### 4.2.1.- Proceso de extrusión

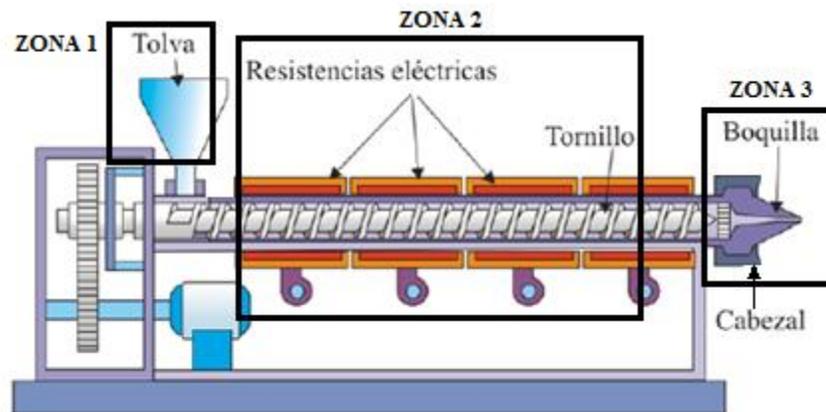
Los materiales termoplásticos se obtienen de procesos industriales iniciados con un extrusor, de modo que se logran objetos de sección transversal definida y fija.

El proceso comienza en el sistema de alimentación de la máquina, siendo la configuración más habitual una tolva. En esta zona de la máquina es donde se introduce el plástico en forma de pellets, polvo o granza.

Posteriormente, éstos se comprimen en la zona intermedia de transición o compresión del extrusor, denominada dispositivo de fusión-plastificación, bombeo y mezclado. En esta zona es donde se hace pasar el material a través de un dado denominado boquilla por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo (tornillo de Arquímedes). Dicho tornillo gira concéntricamente en el cañón, una cámara de temperatura controlada mediante resistencias eléctricas.

Por último, ya en la zona más alejada de la tolva de alimentación, se acopla un cabezal cuya boquilla de salida tiene el diseño adecuado para que tenga lugar el conformado del producto.

Se concluye así, que todas las extrusoras se consideran divididas en las tres zonas principales especificadas previamente, tal y como puede apreciarse en la figura 4.2.1.1



*Fig. 4.2.1.1.- Representación esquemática de una extrusora de huso sencillo.*

Para evitar una serie de problemáticas asociadas al proceso de extrusión, es necesario llevar a cabo previamente mediciones de tipo reológico, con objeto de determinar la caracterización del material, su procesabilidad y la información a introducir para llevar a cabo simulaciones computerizadas.

Respecto a la caracterización del material, la reología presenta ciertas ventajas respecto de otros métodos, pues presenta sensibilidad frente a ciertos aspectos en la estructura del material objeto de estudio, tales como la rama de mayor peso molecular y el grado de ramificación.

Con mediciones reológicas de determinada precisión, es posible determinar qué tipo de materiales y, bajo qué tipo de condiciones podrán ser procesados. Además, se predicen los valores óptimos de peso molecular y cantidad de aditivos que es necesaria para llevar a cabo el proceso de forma óptima, evitando así numerosas problemáticas que podrían presentarse.

En consecuencia, el punto de partida de todo proceso industrial reside en la caracterización reológica del material a tratar. El principal parámetro a determinar en ensayos de tipo reológico, tal y como ya hemos concluido a lo largo del presente proyecto, es la viscosidad, la cual ha de ser medida para el grado de velocidad de cizalla que se prevé para el proceso real, que posteriormente se ha de representar ajustándola al modelo que se considere más adecuado (Power-law, Carreau-Yasuda o Cross Model).

La determinación de la viscosidad del material a tratar, de la forma más precisa posible, adquiere gran importancia cuando se pretenden extrapolar los resultados obtenidos a procesos llevados a cabo en la industria. Por ello es que, la corrección previamente expresada de Bagley y

Rabinowitsch, en el caso en que sea precisa la utilización de reómetros de tipo capilar, se torna imprescindible, con objeto de obtener unos datos de partida lo más fieles posible.

Se ha de tener en cuenta, por tanto, que la viscosidad es la propiedad más importante referida al flujo de materiales, puesto que representa la resistencia que el material ofrece a fluir a lo largo de los equipos por los que se ha de hacer pasar, con objeto de obtener un producto final. Por tanto, a partir de la determinación de dicho parámetro y su adecuada corrección, pueden evitarse problemáticas que llevan a que el material obtenido no posea unas propiedades óptimas.

Cabe señalar que, en determinados procesos industriales, tales como la extrusión de materiales poliméricos, es importante tener en cuenta efectos del material que, desde un principio se han considerado despreciables para la mayoría de materiales y procesos, tal y como lo es el efecto del deslizamiento del material sobre las paredes de un capilar o, en su caso, cilindro de una extrusora.

Así pues, tal y como se ha expresado, la condición de contorno de no deslizamiento de los materiales al fluir sobre un capilar, es un concepto preestablecido en la mecánica de fluidos, con lo que generalmente se introduce en los libros de texto como algo obvio.

Es interesante, en consecuencia, recordar el concepto de deslizamiento de Navier (Stokes, 1845) consistente en que la velocidad del fluido relativa a la superficie adyacente (velocidad de deslizamiento),  $v_s$ , es proporcional a la tensión tangencial en la pared,  $\tau_w$ , tal y como se muestra en la ecuación 4.2.1.1:

$$\eta \cdot v_s = b \cdot \tau_w \quad (4.2.1.1)$$

Donde:

$\eta \rightarrow$  Viscosidad tangencial.

$b \rightarrow$  Es una longitud característica, igual a la distancia que el perfil de velocidades ha de tener en la pared, con lo que habría de ser extrapolado para alcanzar valor nulo. Es una característica del material.

Como hemos indicado, la condición de no deslizamiento ha sido últimamente aceptada en su acuerdo basado en experimentos llevados a cabo con fluidos de tipo Newtoniano.

Goldstein (1938), sin embargo, enunció que la aceptación de la condición era tentativa, con lo que expresó “En este momento, parece ser definitivamente fijado que para efectos prácticos el fluido en contacto directo con un cuerpo sólido, se considera que no posee velocidad

relativa respecto del sólido, a ninguna velocidad, siendo algo aplicable a la mayoría de fluidos; pero las condiciones exactas a escala molecular, permanecen aún en duda”.

Con esto se llega a que, para materiales no Newtonianos como los polímeros, se ha de considerar el hecho de que, por ejemplo, durante el proceso de extrusión, cuando se somete al material tratado a tensiones lo suficientemente elevadas, cualquier mezcla polimérica mostrará inestabilidades.

En consecuencia, la corrección del efecto de deslizamiento llevada a cabo por Rabinowitsch toma cierta importancia en este tipo de casuísticas, pues la primera manifestación de éste tipo de inestabilidades que tienen lugar durante el proceso de extrusión es la aparición de distorsiones en la superficie del extrudado, a veces acompañado incluso de un flujo oscilatorio que desencadena en un extrudado de superficie visiblemente áspera para tensiones tangenciales en la pared del orden de 0,1 MPa, teniendo lugar el fenómeno comúnmente denominado de piel de tiburón “sharkskin”.

A mayores valores de tensión, del orden de 0,3 MPa, el flujo se torna inestable de modo que el extrudado presenta alternaciones entre piel de tiburón y segmentos lisos no afectados, sucediendo el fenómeno comúnmente denominado de deslizamiento en el capilar, es decir, aparecerá una velocidad relativa entre el fluido y el material sólido del capilar, que ha de ser tomada en cuenta para obtener materiales sin defectos.

Generalmente, a valores aún mayores de tensión, tras una segunda región de flujo separado del capilar, el flujo se vuelve estable. La superficie del extrudado es relativamente alisada en la primera parte de este régimen estable, pero las distorsiones que desencadenan en defectos en la superficie del material tienen lugar a mayores tensiones, en el régimen denominado comúnmente como fractura bruta del material fundido “gross melt fracture (GMF)”, término relacionado con todas las situaciones de inestabilidad dadas en extrusión.

Éste comportamiento tiene lugar en polímeros lineales sin grandes ramificaciones, de modo que se trata en la mayoría de los casos de polietilenos de elevada densidad (HDPEs) y LLDPEs, polibutadieno, poliisopreno y polisiloxanos lineales, según estudios de El Kissi & Piau (1990, 1996). Sin embargo, los tipos de polímeros ramificados más comerciales, tales como polietileno de baja densidad y polisiloxanos ramificados, no presentan el efecto de piel de tiburón o deslizamiento a través del capilar, aunque presentarán fractura bruta en el punto de fusión (GMF).

Tal y como se ha expresado, los procesos fundamentados en la operación de extrusión, como lo son el soplado de películas de polímero, conformado por extrusión, hilado por fusión, etcétera, quedan limitados por la aparición de defectos tales como irregularidades en la superficie

y fractura del material fundido “surface melt fracture (SMF)”, acompañado del efecto de piel de tiburón y cómo, ya a suficientemente elevadas velocidades de operación, se produce el efecto de fractura bruta del material fundido (GMF), o fractura ondeada.

El extrudado caracterizado por el efecto de piel de tiburón, generalmente presentará regiones con distorsiones distribuidas de forma periódica. Se cree además que el efecto de SMF se originará en la región de salida del capilar, mientras que el efecto GMF tendrá lugar para distorsiones de mayor magnitud e irregularidad, generándose además en el flujo a la entrada del capilar.

Se han llevado a cabo numerosos estudios con objeto de explicar el origen de la fractura del material fundido, llegando por tanto a una situación de mayor comprensión del fenómeno, en especial en relación con el fenómeno de SMF:

Fundamentando dichos descubrimientos, ha sido necesario llevar a cabo numerosos ensayos con objeto de bien eliminar o, al menos retrasar, las fracturas del material fundido, pues en determinadas circunstancias se precisa de operar a velocidades de extrusión considerablemente elevadas. Los ensayos citados consisten en modificaciones del capilar, así como intrusiones de materiales aditivos auxiliares sobre el polímero base, tales como el nitruro de boro, polímeros de alta ramificación y fluoropolímeros.

Se ha demostrado que, de entre las diversas opciones, se han obtenido resultados óptimos en el caso de empleo de agentes deslizantes, tales como los fluoropolímeros. Pues, dichos materiales son conocidos por ser capaces de reducir las fuerzas de naturaleza extensional sobre polímeros en fundición, a cambio de incrementar el efecto de deslizamiento, es decir, atrasan o incluso llegan a eliminar el efecto de SMF pero, a costa de incrementar el efecto de deslizamiento entre el polímero fundido y la superficie del capilar. Además, no parece afectar respecto al efecto de GMF.

Por último, señalar que hasta la fecha, la mayoría de estudios se han centrado en el efecto de SMF debido a que éste ocurre para velocidades de extrusión relativamente bajas. Además, SMF tiene lugar, en la mayoría de los casos, sobre polímeros lineales, tales como polibutadieno, polietilenos de alta densidad y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Polímeros ramificados tales como polietileno de baja densidad no presentarán SMF.

Por el contrario, GMF a pesar de ser un efecto observado en la mayoría de polímeros generados mediante procesos a elevadas velocidades de extrusión, ha sido notablemente menos estudiado.

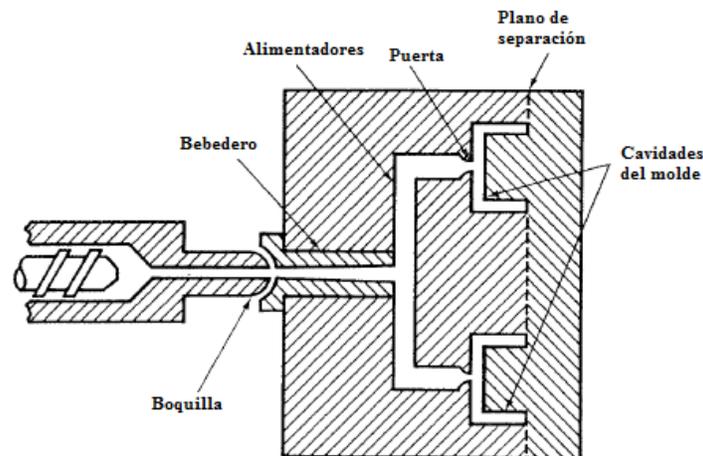
### 4.2.2.- Inyección en molde.

En el proceso de inyección en molde el objetivo es generar un producto libre de huecos internos y hendiduras, así como que éste no sea susceptible de deformaciones, logrando así alcanzar en su disposición final, al menos, unos valores establecidos como mínimos o necesarios, de dureza y rigidez.

Esto requiere que el material fundido sea capaz de fluir libremente a lo largo de la cavidad del molde, y que la parte final del mismo se encuentre libre de tensiones residuales. Al mismo tiempo, ha de conseguirse un proceso en que se obtenga un producto final al mínimo coste, lo cual implica que sea producido en el menor tiempo posible.

Por tanto, el objetivo a cumplir, al igual que en todo proceso llevado a cabo en la industria, es generar un producto de buena calidad y al mínimo coste, siendo en este punto, donde la reología cobra especial importancia.

Las áreas en las cuales el flujo del material fundido tiene lugar, se muestran en el croquis de la figura 4.2.2.1:



*Fig. 4.2.2.1.- Croquis de un molde de inyección simple, mostrando la boquilla, bebedero, alimentadores, puerta, y cavidades del molde.*

Previo a la llegada del material al molde de inyección, éste ha de ser fundido, generalmente en una extrusora de tornillo. Una vez una mínima cantidad de material fundido ha sido acumulada, el tornillo la impulsa a través de la boquilla y a lo largo del bebedero, hacia el sistema de alimentación. Los alimentadores conducen el flujo formado por el material fundido, a través de una puerta, una pequeña abertura que facilitará posteriormente la retirada del material solidificado en los alimentadores y minimiza el flujo de salida cuando la presión es liberada. En la cavidad, la mezcla fundida entrará en contacto con la pared refrigerada, comenzando así el proceso de solidificación.

Una vez el molde está lleno, habrá una aplicación de presión extra, durante un instante, la cual dará lugar a un pequeño flujo adicional de material fundido en la cavidad del molde durante la denominada fase de acondicionamiento. Esto ayudará a compensar la contracción que viene ligada al proceso de solidificación.

- Flujo a través de la cavidad del molde.

El llenado de la cavidad del molde, ha de llevarse a cabo teniendo en cuenta que han de evitarse, tal y como ya ha quedado indicado, la generación de huecos y hendiduras, deformaciones, material pegado al molde, así como pobres propiedades mecánicas en el material resultante.

La obtención de las condiciones expresadas, está íntimamente ligada con el hecho de introducir la cantidad exacta de material en el molde, evitando sobrepresiones, elevadas tensiones térmicas, y la generación de orientaciones residuales en el material. Sin embargo, algunos de los factores que favorecen el buen llenado del molde, dan lugar a sobrepresiones o tensiones residuales, con lo que ha de llevarse especial cuidado en la selección de las condiciones de operación, para un determinado molde y material fundido a procesar.

El flujo que la mezcla fundida describe a lo largo de la cavidad de molde, incluso si se trata de la configuración más simple, como puede ser la rectangular, no puede ser descrito en términos de flujo de presión dado entre platos paralelos, cuya separación coincide con la abertura de entrada al molde. Pues, se ha de tener en cuenta que el material más próximo a las paredes puede dar lugar a una capa congelada de material, debido a su contacto con la refrigeración, mientras que, el material fundido presente en el centro del molde, vendrá caracterizado por una menor viscosidad que el material de capas adyacentes superiores, puesto que está sometido a mayor temperatura.

Así, de esta situación particular puede extraerse que, el máximo valor de gradiente de velocidad de cizalla no tiene lugar en la zona adyacente a las paredes, sino que se encuentra deslocalizado una pequeña distancia, en las capas inferiores. Otro fenómeno importante que da lugar a una desviación del flujo descrito en la cavidad del molde, respecto del flujo bidimensional entre platos paralelo, es el efecto de fuente “fountain effect”, inicialmente descrito por W. Rose (1961).

Rose, percibió que la mezcla fundida no alcanzaba la pared a través de un avance simple de flujo, sino que tendía a fluir hacia atrás en la sección central y posteriormente fluir hacia delante a lo largo de la pared, tal y como puede apreciarse en la figura 4.2.2.2:

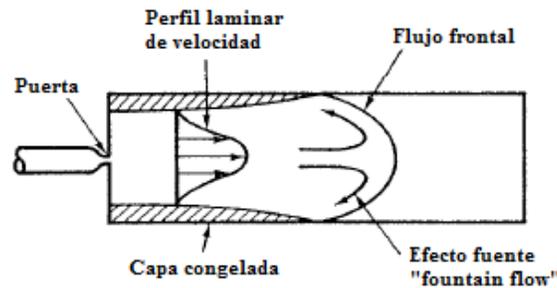


Fig. 4.2.2.2.- Esquemático del fenómeno de flujo de fuente "fountain flow"

Consecuencia de este efecto generado a la hora de llevar a cabo el llenado del molde, aparecerá una línea en la pared de la cavidad en la que la mezcla fundida entra en contacto con la capa congelada, dando lugar a un movimiento necesario de la línea de contacto, violando las condiciones primitivas de condición de no deslizamiento.

M. R. Kamal et al. (1988), han descrito los problemas matemáticos que surgen de la situación expresada, proponiendo como solución a la problemática un procedimiento empírico que incorpora una región de deslizamiento en las zonas próximas a la línea de contacto definida entre la capa congelada y el material fundido.

Todo modelo de llenado de molde ha de incorporar, por tanto, una ecuación reológica constitutiva, siendo ésta generalmente un modelo puramente viscoso. En dichos modelos, la viscosidad se expresa como función de la temperatura y del gradiente de velocidades de cizalla, siendo una expresión típica la indicada en la ecuación 4.2.2.1:

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = A \cdot \exp(-B \cdot T) \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.2.2.1)$$

Donde:

A, B y n  $\rightarrow$  Constantes experimentales características del material sometido a estudio.

Sin embargo, este modelo no describe de forma adecuada el comportamiento de la viscosidad para gradientes de velocidad de cizalla bajos o a temperaturas comprendidas en el rango de 100°C respecto de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Por tanto, para llevar a cabo predicciones más realísticas bajo las condiciones señaladas, S. Philipon et al. (1988), han propuesto las correlaciones indicadas (4.2.2.2), haciendo uso de una ecuación empírica que hace uso de la función de tangente hiperbólica.

$$\ln(\eta) = \ln \eta_0(T) - \alpha(T) \cdot \tanh \left[ \beta(TU) \cdot \ln \left( \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right) \right] \quad (4.2.2.2)$$

$$\alpha(T) = 0,45 \cdot \{1 + \tanh[C \cdot (T - T_0)]\}$$

Donde:

$\ln \eta_0$  y  $\ln \beta$   $\rightarrow$  Se consideran funciones lineales de la temperatura.

Señalar además que, cuando la simulación es diseñada no sólo para definir el modelo del proceso de llenado, sino también para predecir la microestructura de la parte final, entonces habrá de usarse una ecuación constitutiva viscoelástica, donde además habrán de incluirse en la definición del modelo el efecto de propiedades térmicas tales como  $T_g$  y difusividad térmica.

Con esto, expresar que la modelización en detalle del proceso de inyección en molde, incluyendo el efecto fuente del flujo, el problema de solidificación en las paredes y, finalmente la microestructura del material objeto de estudio, da lugar a una problemática de gran complejidad, con lo que, hasta el momento sólo han sido desarrollados modelos aplicables a geometrías de molde muy sencillas.

- Evaluación a nivel de laboratorio de configuración de molde

Existen fundamentalmente dos enfoques, respecto de la definición y diseño del molde de inyección.

El enfoque principal consiste en la caracterización de las propiedades físicas del material susceptible de ser tratado, tales como la viscosidad y la difusividad térmica. Dicha caracterización ha de ser lo más fiel posible al verdadero estado del material, pues serán los datos de partida de la simulación matemática del proceso de inyección en molde. Cabe señalar, las propiedades físicas han de ser medidas bajo condiciones controladas, como por ejemplo, las mediciones reológicas se llevan a cabo en condiciones isotérmicas.

Además, dichas mediciones generalmente se llevan a cabo con objeto de caracterizar el material, y en condiciones de laboratorio. Lo usual entonces, es emplear un equipo de medición tal y como hemos definido a lo largo del presente proyecto, denominado reómetro. Y, en condiciones de elevados gradientes de velocidad de cizalla, ha de ser de tipo capilar, con lo que adquiere especial importancia el llevar a cabo correcciones tales como las de Bagley y Rabinowitsch, pues cuanto más fiel sea la definición del material, más ciertamente seremos capaces de definir nuestra situación inicial.

Sin embargo, el objeto de toda investigación es la de su aplicación en la industria, y en procesos tales como los de inyección en molde, será precisa la caracterización del material en la situación real a la que ha de someterse. En este punto, juegan un papel importante tanto las propiedades reológicas como las térmicas, que caracterizan al material sometido a ensayo, y su influencia dependerá pues, de los detalles propios del diseño del molde en el que se introducirá el material tratado.

La propiedad física más importante respecto del proceso de llenado de molde, es la viscosidad, así como el efecto de la temperatura, presión y gradiente de velocidad de cizalla sobre la misma. Para determinar el comportamiento de la viscosidad del material susceptible de ser introducido en el molde, de la forma más fiel posible, es necesario elaborar un modelo viscoso equivalente, Ponz Estaún (2008).

Pues, la principal ventaja de los ensayos empíricos de moldeabilidad es que expresan de modo sencillo evidencias de la habilidad de la resina para llenar un molde en condiciones particulares. La desventaja reside en que tanto el gradiente de velocidad de cizalla, temperatura, presión y todas las variables influyentes sobre el comportamiento descrito por el material, van a variar sin obedecer ningún patrón, a lo largo del ensayo. Como consecuencia, se llega a que no existe ningún camino que nos lleve directamente a una determinada ley, a través de la cual, puedan extrapolarse los resultados para cada tipo de molde.

Si bien, cabe señalar, que hay ensayos de moldeabilidad ampliamente utilizados, tales como el de inyección de la mezcla fundida en un molde estándar, de geometría sencilla, lo cual implica una longitud de inyección considerablemente elevada. El parámetro relevante en este caso, sería únicamente la “longitud de flujo equivalente”, es decir, la longitud necesaria para proceder con la inyección del material fundido, evitando la congelación del mismo, en condiciones de llenado definidas como estándar.

De entre las geometrías más empleadas para llevar a cabo dicho ensayo, cabe destacar, la más popular es la de espiral, aunque también son ampliamente utilizadas las geometrías de discos, “serpiente”, y moldes de barras.

De interés es tener en cuenta que, mientras que la normativa estándar ASTM D3123, describe el molde de geometría en espiral como el que se ha de emplear para procesar materiales de caracterización termoestable, hasta el momento no existe ninguna normativa estándar al respecto para materiales termoplásticos, con lo que se han de realizar modelos viscosos equivalentes para cada material y proceso en cuestión, intentando extrapolar los resultados de la forma más eficiente posible.

Así, a través del uso de un molde en espiral y sometiendo a ensayo a materiales como el poliestireno, policarbonato y ABS, Yotsutsuji and Komatsubara, descubrieron que existía una relación entre la presión de inyección y la longitud de flujo equivalente para el llenado del molde, considerándose despreciable la caída de presión en la puerta del molde. Además, tal y como podemos intuir, la propiedad física más influyente sobre la longitud de flujo es la viscosidad, especialmente a elevados gradientes de velocidad de cizalla, tales como aquellas comprendidas el rango de 1500 a 2500 s<sup>-1</sup>, aunque cabe señalar, esto dependerá del material sometido a ensayo, la presión de inyección y las dimensiones del molde. Evidentemente, la longitud equivalente de flujo, también va a depender de las propiedades térmicas de la mezcla.

En el modelo analítico definido por S. M. Richardson (1985), referido a la longitud equivalente necesaria para proceder con el llenado de molde en espiral, refrigerado, de modo que se mantendrá una temperatura fija en las paredes del mismo, es el expresado en la ecuación 4.2.2.3:

$$L = Ch \left[ \frac{h^2}{\alpha} \cdot \left( \frac{\Delta P}{K} \right)^{1/n} \right]^{n/(1+n)} \quad (4.2.2.3)$$

Donde:

- L → Longitud equivalente de flujo.
- h → Menor longitud de un molde rectangular en espiral.
- A → Difusividad térmica.
- K → Constante de la ley de potencias.
- C → Constante del orden 0,1.

A partir de la determinación de la longitud equivalente de flujo, se determinará el valor de la viscosidad, definida ésta como tensión tangencial entre gradiente de velocidad de cizalla (4.2.2.4):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4.2.2.4)$$

Donde:

$\tau$  → **Tensión tangencial**, función de las dimensiones geométricas de la espiral y las caídas de presión entre dos puntos de la misma, como puede ser la longitud equivalente calculada (m), aunque esto habría de someterse a estudio, determinando que dos puntos darían una solución óptima para la determinación de la viscosidad. Así:

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot a}{L} \quad (4.2.2.5)$$

Donde:

- $\Delta P$  → Caída de presión entre dos puntos concretos de la espiral (Pa's).
- a → Parámetro determinado por las dimensiones de la espiral, por ejemplo, la mitad de su espesor (mm).
- L → Parámetro determinado por la posición de los sensores de presión en la espiral, como puede ser la longitud equivalente definida (m).

$\dot{\gamma}$  → **Gradiente de velocidad de cizalla**, variable que depende de las dimensiones de paso del flujo y de las condiciones de inyección, quedando definida a través de la expresión 4.2.2.6:

$$\dot{\gamma} = \frac{3 \cdot Q}{4 \cdot a^2 \cdot b} \quad (4.2.2.6)$$

Donde:

- Q → Parámetro determinado a partir del porcentaje de velocidad empleado para llevar a cabo la inyección en la espiral (m<sup>3</sup>/s).
- a → Parámetro determinado por las dimensiones de la espiral, por ejemplo, igual a la mitad de su espesor (mm).

B → Parámetro determinado por las dimensiones de la espiral, por ejemplo, igual a la mitad de su anchura (mm).

De todo esto, se obtiene la expresión 4.2.2.7, a partir de la cual es posible el cálculo de valores de viscosidad de un material a través de un molde espiral, ya que relaciona la geometría del molde, las condiciones de inyección y los valores de presión obtenidos tras los ensayos con valores de viscosidad:

$$\eta = \frac{4 \cdot \Delta P \cdot a^3 \cdot b}{3 \cdot Q \cdot L} \quad (4.2.2.7)$$

Cabe indicar, cuando se realiza el cálculo de viscosidad a través de un molde en específico, no han de aplicarse las correcciones indicadas para el reómetro capilar, de Bagley y Rabinowitsch, pues dependerá de cada ensayo en particular. Así a modo de ejemplo, podría expresarse que:

La corrección de Bagley no se aplicaría si no se producen cambios de sección en el flujo del plástico en las zonas próximas a donde se recogen los valores de presión.

En el caso de la corrección de Rabinowitsch, no habría de aplicarse tampoco en el caso en que se considere que el deslizamiento producido sobre las paredes del molde sea mucho menor que el producido en un reómetro de tipo capilar.

Lo expresado supone, por tanto, que el valor de viscosidad obtenida con la expresión (4.2.2.7), es válido, no siendo necesaria su corrección como lo es en el caso de la obtención de viscosidad a partir de un reómetro de tipo capilar.

Si bien, cabe expresar que, con el valor de viscosidad obtenido, se ha de definir un modelo viscoso con objeto de ser capaces de extrapolar los resultados, para así poder determinar los valores de viscosidad, independientemente de la geometría de la pieza, y de las condiciones de inyección impuestas.

Para ello, existen varios modelos matemáticos que definen la variación de la viscosidad en función de los parámetros de los que depende, y se corresponden con las expresiones definidas en el apartado 1.2 de comportamiento de la materia del presente proyecto, en la sección B, de definición del comportamiento de líquidos viscosos, donde se enuncian expresiones que definen la segunda invariante (2.D) de la identidad definida para describir el comportamiento tridimensional de la viscosidad de éste tipo de fluidos. Dichas expresiones se corresponden con:

- Ley de potencias.
- Cross-Model.
- Modelo de Carreau – Yasuda.

## 4.3.- Regla de Cox-Merz

A lo largo del presente apartado, se va a expresar, en primer lugar, la aplicación que la enunciada regla de Cox- Merz tiene respecto al tratamiento de datos y extrapolación de los mismos en los estados estático y dinámico, así como la posible aplicación o correspondencia con los materiales sometidos a ensayo.

En segundo lugar, se comentará el impacto de la aplicación de la correlación de Cox-Merz sobre materiales poliméricos y la posible aplicación o no a otro tipo de materiales, así como en qué sentido se sigue investigando acerca de su utilidad o no en el ámbito de la reología de materiales poliméricos.

### 4.3.1.- Ensayos y resultados obtenidos para los materiales objeto de estudio

Con objeto de determinar la posibilidad de aplicación de la regla de Cox-Merz sobre los polímeros objeto de estudio, procederemos con la representación de la viscosidad tangencial frente al gradiente de velocidad de cizalla, para el caso estático, y de la viscosidad compleja frente a la velocidad angular, en el caso dinámico, para los materiales poliestireno y polipropileno a las temperaturas de 200 y 300 °C.

- En primer lugar, procedemos con la representación gráfica de los resultados experimentales obtenidos con el *reómetro capilar Göttfert Rheograph 6000, equipado con la cámara de presión, también de Göttfert.*

En la figura 4.3.1 se ilustra el comportamiento de la viscosidad tangencial, sometida a las correcciones de Bagley-Rabinowitsch, frente al gradiente de velocidad de cizalla observada en los materiales objeto de estudio de poliestireno y polipropileno, a 200°C y 230 °C:

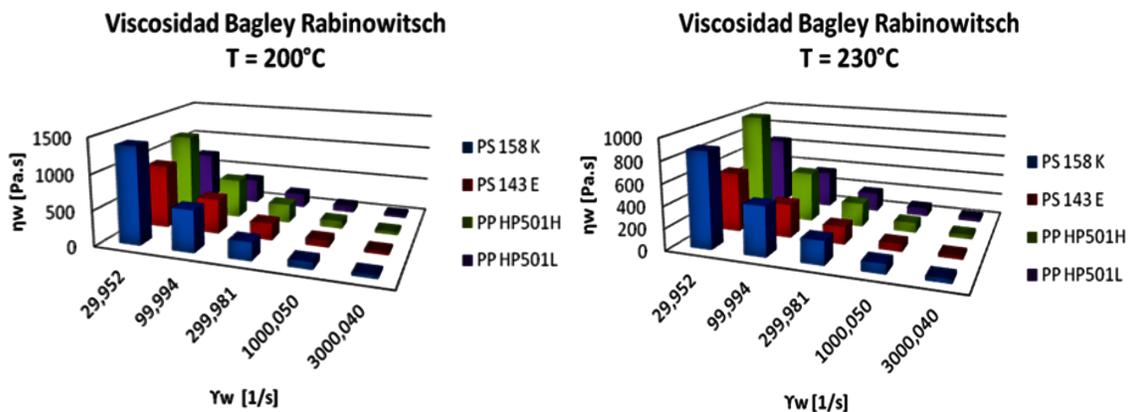


Fig. 4.3.1. Viscosidad corregida ( $\eta_w$ ) frente al gradiente de velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}_w$ ). Reómetro capilar. Caso estático.

Tal y como hemos expresado previamente, las viscosidades corregidas por los efectos de presión y deslizamiento sobre el capilar del reómetro, corrección de Bagley-Rabinowitsch, son las que más se corresponden con el comportamiento real polimérico, siendo por tanto valores de viscosidad reducidos respecto a ensayos iniciales.

Así pues, mediante el reómetro capilar, obtenemos datos de viscosidad para gradientes de velocidad de cizalla comprendidos entre 30 y 3000 Hz.

En dicho rango de gradientes de velocidad, se obtienen valores de viscosidad que logran los 1400 Pa.s, para el PS 158 K a 200 °C, pues es el que presenta mayor viscosidad a dicha temperatura. En cambio, el mayor valor de viscosidad registrado a 230 °C, se corresponde con el polímero de PP HP501H, alcanzando casi los 1000 Pa.s, lógicamente valor inferior al máximo registrado a 200 °C.

- La obtención de los datos referidos al caso dinámico se realizan a través del reómetro rotacional *Anton-Paar Physica MCR-301*. Tal y como se ha expresado previamente, dicho reómetro puede emplearse a través de dos disposiciones:

a) *Disposición de cono y plato*, mediante la cual se obtuvieron los valores de viscosidad tangencial frente al gradiente de velocidad de cizalla ilustrados en la figura 4.3.2:

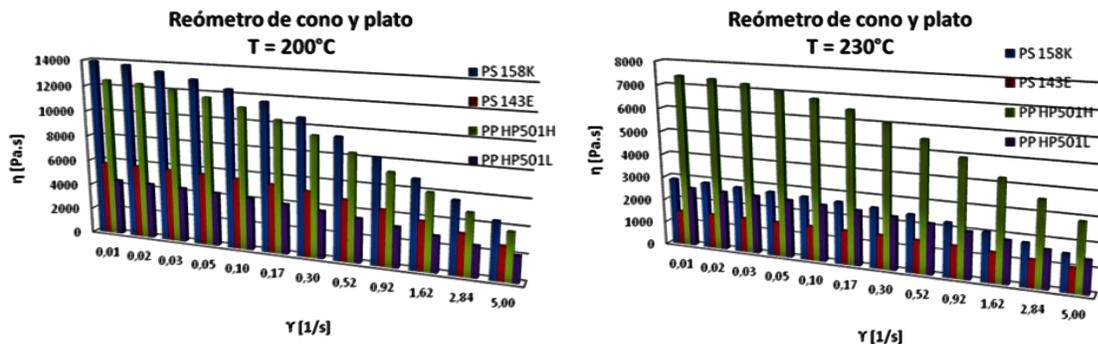


Fig. 4.3.2. Viscosidad tangencial frente al gradiente de velocidad de cizalla. Reómetro rotacional. Caso dinámico.

Para los ensayos llevados a cabo en el reómetro rotacional, disposición de cono y plato, podemos observar cómo las mediciones son llevadas para gradientes de velocidad de cizalla notablemente inferiores a los seleccionados para el ensayo en reómetro capilar, de modo que en este caso pertenecen al rango comprendido entre 0,01 y 5 Hz.

En cambio, los valores de viscosidad llegan a tomar valores en torno a los 14000 Pa.s para el poliestireno PS 158K a 200 grados Celsius, y de 7000 Pa.s para el mismo material a

230°C, valores que, cabe señalar son notablemente superiores a los obtenidos con el reómetro capilar.

Sin embargo, la tendencia que siguen los distintos materiales sometidos a estudio, es similar. De modo que, la viscosidad del PS 158K es mayor que la del PS 143E y, por otro lado, la viscosidad del PP HP501H es mayor que la del PP HP501L. Además, los polímeros de poliestireno presentan viscosidades superiores a las de los polímeros de polipropileno, a 200 °C, invirtiéndose dicha situación para la temperatura de 230°C.

b) *Disposición de plato y plato*, donde el comportamiento polimérico a las temperaturas objeto de estudio ha de expresarse a través del estudio del comportamiento de la viscosidad compleja frente a la velocidad angular. De dicho modo, los resultados obtenidos pueden apreciarse en la figura 4.3.3:

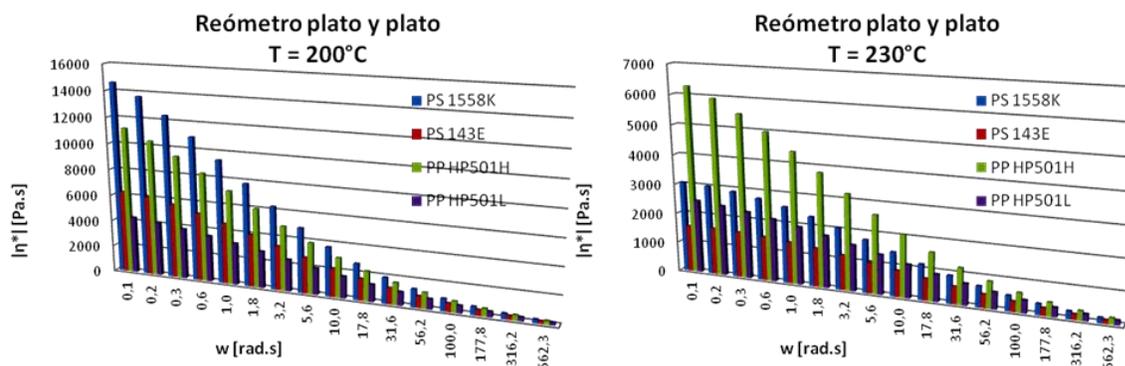


Fig. 4.3.3. Viscosidad compleja  $|\eta^*|$  frente a velocidad angular ( $w$ ).  
 Reómetro de plato y plato. Caso estático.

En este caso, observamos cómo los gradientes de velocidad de cizalla a los que se lleva a cabo el ensayo en reómetro rotacional de plato y plato cubre aproximadamente todo el rango de velocidades a las que se han llevado a cabo los ensayos con las disposiciones capilar y de cono y plato, correspondiéndose con gradientes de velocidad pertenecientes al rango comprendido entre 0,1 y 562 Hz.

Además, los valores de viscosidad obtenidos mediante el reómetro de plato y plato son de dimensiones similares a los valores de viscosidad obtenidos con la disposición de cono y plato, de valores de hasta 14000 Pa.s a 200 °C, y de casi 7000 Pa.s a 230°C.

En referencia a la tendencia del comportamiento de los materiales objeto de estudio, indicar que es idéntica a la de las dos disposiciones previas, con valores de viscosidad de PS 158K superiores a las del PS 143E y con valores de viscosidad del PP HP501H superiores a las

del PP HP501L, además de valores de viscosidad de poliestireno superiores a las de polipropileno, para 200 °C, invirtiéndose dicha propiedad para valores de temperatura de 230°C

Una vez mostrado el comportamiento de los diversos polímeros de poliestireno y polipropileno, a las temperaturas de 200 y 230 °C, procedemos con la representación simultánea del comportamiento de los citados materiales en las tres casuísticas representadas previamente. De dicho modo, podrá observarse la adecuación o no de los polímeros sometidos a estudio, respecto de la introducida regla de Cox-Merz.

En primer lugar, procedemos con la representación de los polímeros de poliestireno, PS 158K y PS 143E, a la temperatura de 200°C, en las figuras 4.3.4 y 4.3.5:

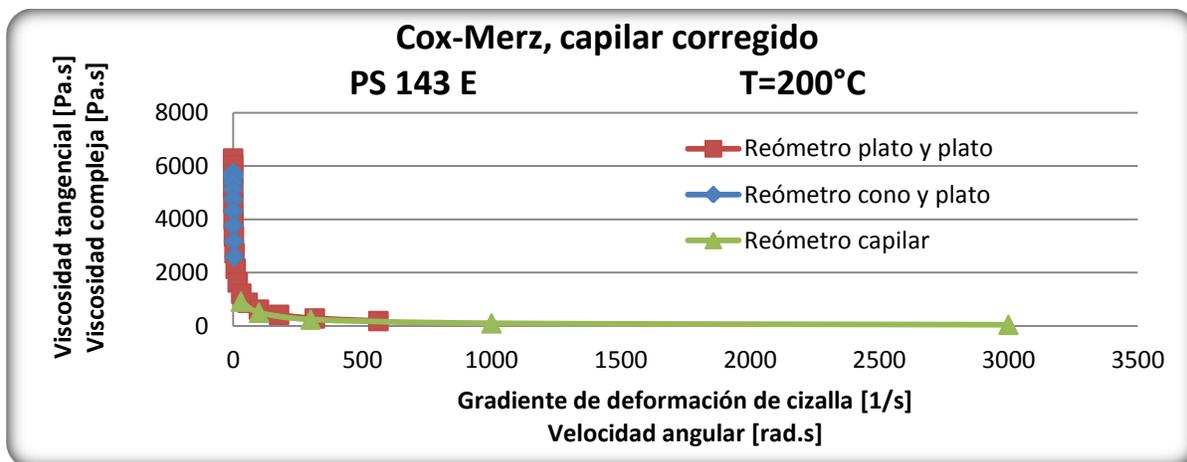


Fig. 4.3.4. Representación de Cox-Merz para el PS143E, a temperatura de 200°C.

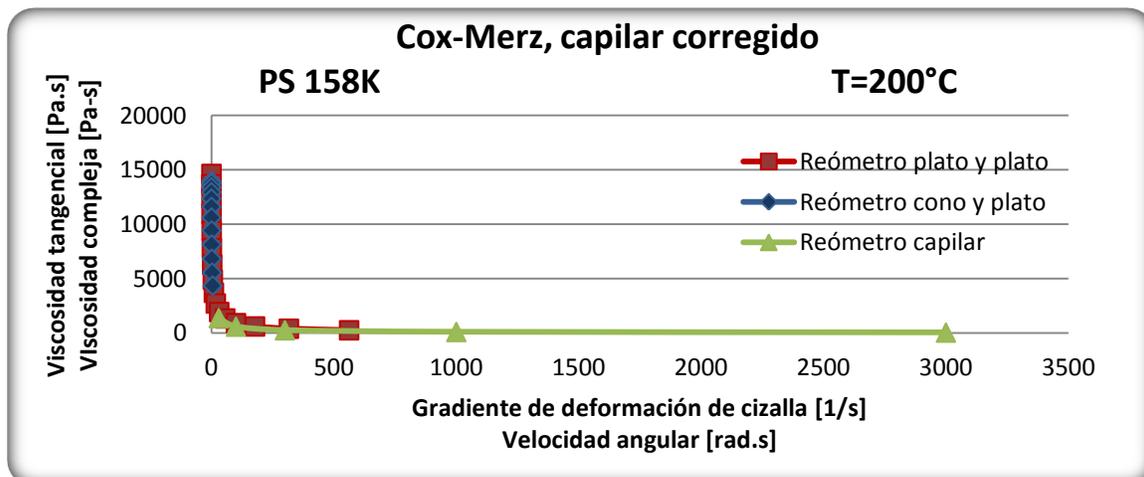


Fig. 4.3.5. Representación de Cox-Merz para PS 158K, a temperatura de 200 °C.

Tal y como puede observarse en las figuras 4.3.4 y 4.3.5, existe correspondencia de los materiales poliméricos de poliestireno con la regla de Cox-Merz, obteniéndose una representación gráfica continua del comportamiento viscoso del material al proceder con la representación simultánea del comportamiento en estado estático y en estado dinámico.

Por ello es que, generalmente se procederá con la determinación de la viscosidad a través del reómetro de cono y plato, puesto que es el que expresa mayor sencillez y una obtención del comportamiento fluido más inmediata. Y, a partir de dichas mediciones se establecerán las correlaciones de Cox-Merz para deducir el comportamiento en estado estático, en caso de que sea preciso.

Procedemos además con la representación gráfica de la correlación de Cox-Merz para los polímeros de polipropileno de estudio, PP HP501H y PP HP 501L, también a la temperatura de 200 °C, obteniendo lo que se muestra en las figuras 4.3.6 y 4.3.7:

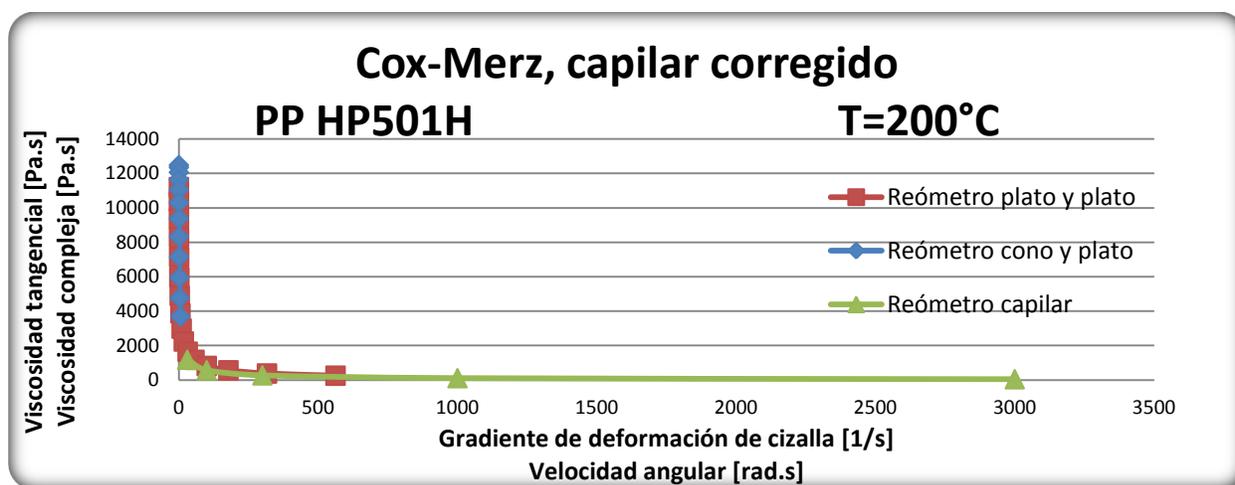


Fig. 4.3.6. Correlación de Cox-Merz para PP HP501H, a la temperatura de 200°C.

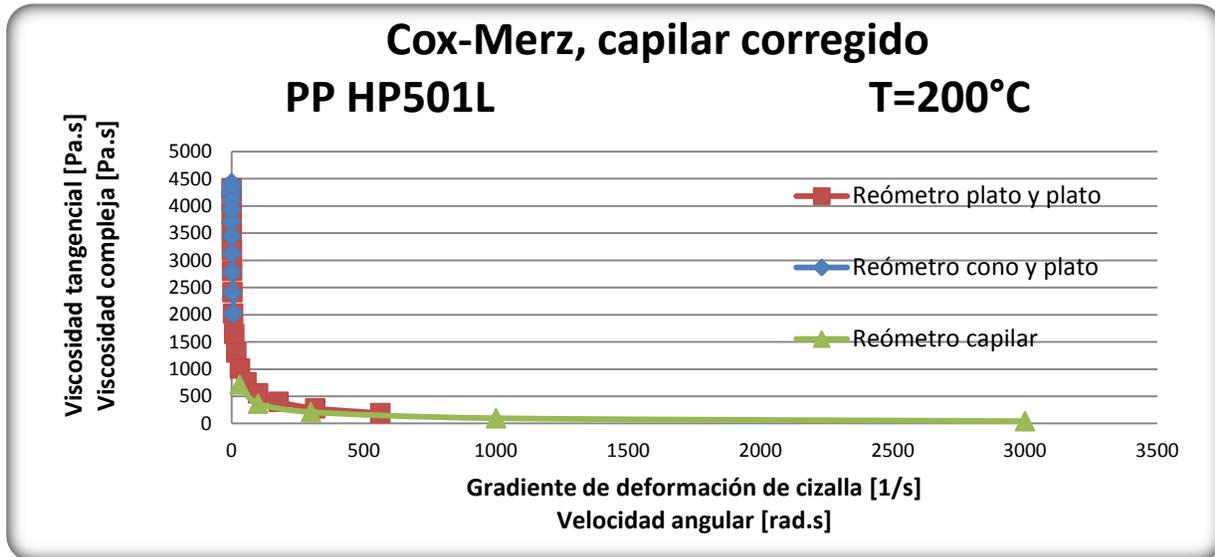


Fig. 4.3.7. Correlación de Cox-Merz para PP HP 501 L, a la temperatura de 200°C.

De lo expuesto, puede concluirse en consecuencia que, para los polímeros objeto de estudio en el presente proyecto de poliestireno y polipropileno, se cumple la correlación de Cox-Merz introducida.

Por ello es que, como ya hemos expresado, la principal aplicación consiste en la deducción del comportamiento plástico polimérico en estado estático a partir del comportamiento del mismo en estado dinámico, en concreto a partir de la disposición de cono y plato, puesto que es la forma experimental a partir de la cual se obtienen las variables características del material, viscosidad y gradiente de velocidad de cizalla, de modo más sencillo e intuitivo.

#### 4.3.2.- Artículo relacionado con aplicación actual de la correlación de Cox-Merz

Tal y como se ha expresado previamente, la regla de Cox-Merz es considerada de gran importancia, puesto que tiene una aplicación de gran importancia, basada en la predicción de la viscosidad tangencial en estado estático a partir de mediciones rotacionales en estado dinámico, cuyos resultados son más fiables y obtenidos de un modo más sencillo.

Con objeto de no expresar la validez de dicha correlación, basándonos únicamente en los ensayos llevados a cabo a lo largo del presente proyecto, se ha procedido con la búsqueda de artículos actuales, como lo es el de *Rheology of Ziegler-Natta and metallocene high-density polyethylenes: broad molecular weight distribution effects* (Mahmoud Ansari et al. 2011). Éste artículo se ha considerado de especial importancia por la problemática que presenta, la cual será tratada y comentada a continuación.

Como ya hemos expresado previamente, la regla de Cox-Merz se considera de especial importancia en reología, con lo que ha sido sometida a numerosos ensayos experimentales, obteniéndose que para la mayoría de materiales, incluyendo policaptonas (PCL), Kanev et al. (2007); polietilenos, Utracki and Gendron (1984); poliestirenos, Cox and Merz (1958), Winter (2009); vidrios metálicos, Kato et al. (2009) y otros muchos materiales, obteniéndose que, todos estos materiales, van a obedecer la correlación expresada.

Sin embargo, Venkatraman et al. (1990) y Vega et al. (1996), argumentaron cómo la regla de Cox-Merz no describía de forma adecuada el comportamiento de tipologías de polietileno tales como el HDPEs y m-HDPEs.

En consecuencia, se llevó a cabo un estudio de los polímeros de polietileno de alta densidad (HDPEs), de los cuales se consideran de especial relevancia las propiedades viscoelásticas de dos series de Ziegler-Natta y el metaloceno de polímeros HDPEs (ZN-HDPEs y m-HDPEs, respectivamente).

En la gráfica de la figura 4.3.2.1 que se mostrará a continuación, puede observarse la representación de los resultados experimentales obtenidos del módulo de almacenamiento o módulo complejo ( $|G^*(\omega)|$ ) y el gradiente de velocidad de cizalla aparente  $\left(\dot{\gamma}_a\right)$ , en el eje de ordenadas, frente a la velocidad angular ( $\omega$ ) y el gradiente de velocidad de cizalla corregido ante deslizamiento  $\left(\dot{\gamma}\right)$ , respectivamente, en eje de abscisas.

Dichas datos se corresponden a resultados obtenidos de ensayos, en condiciones de estado estacionario, llevados a cabo en reómetro capilar, y finalmente corregidos respecto de los efectos de deslizamiento (corrección de Rabinowitsch), para ambos materiales ZN y m- HDPEs.

En ausencia de deslizamiento, puede apreciarse, la representación del gradiente de velocidad de cizalla aparente es coincidente con el verdadero valor del gradiente de velocidad de cizalla característico del material, pues se ha llevado a cabo la corrección de Rabinowitsch. De cualquier modo, con objeto de esclarecer los datos representados en la figura 4.3.2.1, se observa cómo los factores enunciados son multiplicados por un determinado factor.

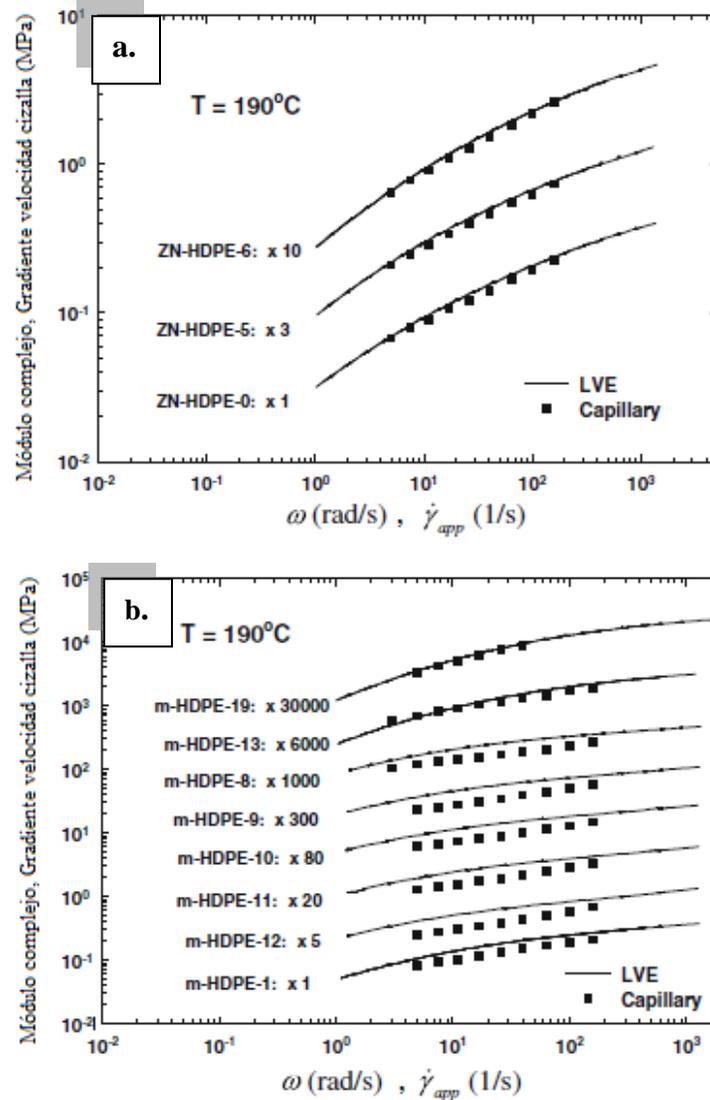


Fig. 4.3.2.1.- Ensayo de aplicabilidad de regla de Cox-Merz a  $190^{\circ}\text{C}$ , para series de:

*a.* ZN-HDPEs *b.* m-HDPEs

Podemos pues observar cómo para el caso de ZN-HDPEs, la regla de Cox-Mera se adapta correctamente para cualquier valor de gradiente de velocidad de cizalla y frecuencias a las cuales se llevan a cabo los ensayos, pues en la figura 4.3.2.1 a, observamos una total correspondencia entre los resultados del reómetro capilar y las expresiones lineales viscoelásticas (LVE).

En contra, la regla de Cox-Merz no parece describir de modo adecuado el comportamiento de toda la serie de m-HDPEs.

Se han llevado a cabo diversos intentos con el objetivo de explicar la validez de correlación de Cox-Merz, fundamentados en modelos moleculares, Hua (2000), Marrucci (1996), Ianniruberto and Marrucci (1996), Milner (1996), Borg and Paakkonen (2009), además, sicutido en detalle, por Dealy and Larson (2006).

Finalmente, Milner (1996), propuso una explicación para la regla, basada en el modelo de doble reptación en tubo, Tuminello (1986), des Cloizeaux (1988, 1990), Tsenoglou (1991). Demostró que, la formas de  $\eta(\dot{\gamma})$  y  $\eta^*(\omega)$  son similares, bajo la asunción de que los pesos moleculares bajo condiciones de tiempos de reptación inferiores a la inversa de la contribución del gradiente de velocidades de cizalla, contribuye de forma efectiva a la viscosidad de dicho gradiente de velocidades de cizalla (también discutido por Muñoz-Escalona et al. (2000), lo cual lleva a la denominada regla de Cox-Merz modificada, expresión 4.3.2.1, que fue usada por Muñoz-Escalona et al. (2000) para explicar el fallo de la regla original de Cox-Merz con objeto de corregir los resultados obtenidos para algunas de las series m-HDPEs.

$$|\eta^*(w)| = \eta\left(\dot{\gamma}\right)_{w \rightarrow \dot{\gamma}/\sqrt{3}} \quad (4.3.2.1)$$

Empleando la regla de Cox-Merz modificada, se obtendría una correcta correlación entre los resultados obtenidos para todas las series de m-HDPEs en reómetro capilar, respecto de LVE.

Es de interés señalar que, los datos de reómetros capilares, obtenidos para gradientes de velocidad de cizalla superiores a  $200 \text{ s}^{-1}$ , donde los efectos de la fractura bruta del material fundido (GMF) se tornan notablemente influyentes, no serán representados gráficamente. Además, los datos no se han sometido a correcciones respecto del efecto de caída de presión a la entrada al capilar (corrección de Bagley), pues el efecto que esto produce puede considerarse insignificante para los relativamente pequeños valores de gradientes de velocidad de cizalla para los que se lleva a cabo el ensayo. Ensayos realizados, a los que se les ha aplicado la corrección de Bagley prueban la certeza de suponer este efecto despreciable.

A pesar de que la explicación del aparente fallo de la regla de Cox-Merz a partir de teorías moleculares resulta especialmente atractivo, ha de tenerse en cuenta que, tal fallo es consecuencia de un conjunto de causas y no sólo una única causa aislada.

Dichas razones han de ser consideradas previo a la enunciación de una conclusión. Así pues, en primer lugar, cuando los ensayos capilares son llevados a cabo a temperaturas próximas al punto de fusión del material objeto de estudio, las tensiones inducidas consecuencia del efecto de cristalización a la entrada del capilar, zona sometida a elevadas tensiones de carácter extensional, dan lugar a un incremento de la viscosidad tangencial, respecto de la viscosidad compleja, efecto opuesto respecto al observado en el fallo que da lugar la regla de Cox-Merz.

Un efecto similar, de mayor incremento de viscosidad tangencial en comparación con la viscosidad compleja, ha de darse, consecuencia de la gran dependencia de ésta primera con la presión, Kazatchkov et al. (1995). Por tanto, la viscosidad tangencial debe de ser determinada para valores inferiores de gradiente de velocidad de cizalla, para los cuales no se exponga al material a inestabilidades tales como el efecto de deslizamiento o posibles situaciones de fractura de la mezcla fundida.

Finalmente, se llega a la conclusión de que los fallos dados en la expresión de Cox-Merz son consecuencia de que la tensión tangencial no haya sido corregida frente a posibles efectos de deslizamiento, Park et al. (2008). Por ello es que, si se corrigen los datos obtenidos para la serie de m-HDPEs, respecto del efecto de deslizamiento, se obtiene una perfecta correlación del comportamiento de este tipo de material, respecto de la regla de Cox-Merz.

### 5.- CONCLUSIONES

En los primeros apartados del presente proyecto se pretende únicamente plantear la problemática del comportamiento de polímeros tales como polipropileno y poliestireno en su estado fundido, con lo que no se llega a ninguna conclusión sino que se procede con una definición del comportamiento de los mismos.

Una vez conscientes de las condiciones iniciales del estudio llevado a cabo, tales como la naturaleza viscoelástica de polímeros en estado fundido, así como su afectación por parte de variables tales como la presión, temperatura, cantidad de aditivos, peso molecular y distribución del mismo, se plantean las metodologías precisas para llevar a cabo una correcta caracterización polimérica. En este punto, se plantea la necesidad de la determinación de la viscosidad de dichos materiales, para lo cual se llevaron a cabo ensayos en reómetros de tipo capilar y rotacional, este último en sus dos disposiciones de cono – plato y cono – cono.

En referencia a las correcciones de los efectos de caída de presión y deslizamiento de materiales poliméricos en estado fundido, a lo largo de un capilar, correcciones de Bagley y Rabinowitsch, respectivamente, cabe señalar, se han obtenido resultados de viscosidad polimérica más fieles, respecto de los valores obtenidos sin la realización de ningún tipo de corrección. Es decir, dicha corrección se hace precisa si lo que se pretende es ofrecer una información del material sometido a ensayo sin la asunción de ningún tipo de error.

Por ello es que, se hace necesaria la corrección de los resultados de viscosidad polimérica obtenidos a partir de reómetros de tipo capilar. Además, a lo largo del proyecto, se ha indicado la necesidad de utilización de este tipo de instrumentación para llevar a cabo mediciones en estado estacionario, a elevados gradientes de velocidad de cizalla, no siendo posible realizar mediciones en dichas condiciones con reómetros rotacionales, por limitaciones físicas.

En consecuencia, surge la denominada regla de Cox-Merz, con objeto de extrapolar los resultados obtenidos de forma mucho más sencilla, a partir de reómetros de tipo rotacional, al ámbito de aplicación de reómetros de tipo capilar. De los ensayos realizados sobre los polímeros objeto de estudio, se concluye que sí que es correcta la aplicación de dicha correlación sobre su comportamiento, pudiéndose por tanto aplicar la extrapolación de resultados enunciada.

Con objeto de no fundamentar la veracidad de una correlación tan potente en reología como lo es la regla de Cox-Merz, en un ensayo individual, se ha llevado a cabo un estudio sobre artículos publicados recientemente, de modo que hemos encontrado cómo para los materiales de la serie de polietilenos de alta densidad (HDPE), los de tipo metaloceno, expresaban un comportamiento que difería respecto de la regla de Cox-Merz citada. Finalmente, respecto a esta problemática encontrada, se concluye que la causa de la desviación del comportamiento, es consecuencia de no haber efectuado una correcta corrección sobre el efecto de deslizamiento de este tipo de material a la hora de determinar su viscosidad, se había considerado despreciable cuando, realmente para esta casuística en particular, no lo era. He aquí una muestra de la importancia de la consideración del efecto de deslizamiento, hasta el momento considerado como efecto despreciable.

Por último, a lo largo del presente proyecto, se ha considerado la influencia de las correcciones realizadas sobre los materiales sometidos a estudio, respecto al verdadero comportamiento que éstos van a describir al ser sometidos a procesos industriales, con objeto de ser transformados en productos finales.

Al realizar dicho estudio, nos encontramos con que es necesario el establecer una diferenciación entre la caracterización de un material polimérico a partir de la definición de su valor característico de viscosidad, respecto del comportamiento que éste pueda describir al ser sometido a una determinada operación, como lo es el proceso de extrusión o inyección en molde.

En relación con el proceso de extrusión, resaltar la existencia de condiciones en las que el comportamiento del material se torna inestable, condiciones de elevada tensión o gradiente de velocidad de cizalla. Este tipo de situaciones, obviamente, han de ser minimizadas o eliminadas y, para ello se llevará a cabo la adición de componentes tales como fluoropolímeros, los cuales son capaces de evitar la principal inestabilidad presente en polímeros en estado fundido sometidos a extrusión, Surface Melt Fracture (SMF), aunque a costa de incrementar el grado de deslizamiento del material fundido. Por ello es que, dicho efecto de deslizamiento, habrá de ser considerado.

Por último, en relación con el proceso de inyección en molde, resaltar el hecho de que no existe una tipología estándar de molde para la fabricación de materiales termoplásticos, con lo que han de formularse modelos viscosos equivalentes característicos de cada proceso en sí. En consecuencia, aparecerán como posibles soluciones diversas tipologías de molde, aunque la tipología en espiral es la considerada como óptima, pues se consigue obtener un valor de viscosidad de elevada correlación con el verdadero comportamiento del material en condiciones de operación. Cabe señalar, el valor de viscosidad obtenido se considera ya corregido respecto de caídas de presión o deslizamiento, ventaja introducida respecto de mediciones a partir de reómetros de tipo capilar. Aún así, ha de tenerse en cuenta que, posteriormente, el valor de viscosidad obtenido, habrá de quedar expresado a partir de modelos viscosos tales como la “Ley de potencias” o “Modelo de Cross o Carreau-Yasuda”, que la definan únicamente en función de variables tales como la presión o la temperatura de ensayo, y no de la geometría o metodología de inyección, características del molde en sí.

## 6.- BIBLIOGRAFÍA.

Adams, N.; Lodge, 1964. A. S., *Phil. Trans.*, 256, 149.

Bagley, E. B. 1957. *End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene*. Journal of Applied Physics, 28 (5), 624-627.

Borg T, Paakkonen EJ. 2009. *Linear viscoelastic models part III. Start-up and transient flow effects from the molecular weight distribution*. *J Non-Newton Fluid Mech*, 159, 17-25.

Bingham, E. C., 1916. U.S. Bur: *Stand. Bull.*, 13, 309.

Bird, R. B., 1976. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 8, 13.

Bird, R. B.; Armstrong, R. C.; Hassager, O., 1987. *Dynamics of Polymeric Liquids*, Vol. 1, 2<sup>nd</sup> ed.; Wiley and Sons: New York, 171.

Boltzmann, 1876. L., *Ann. Phys. Chem.*, 7, 624.

Casson, N. A. 1959. Flow Equation for pigment-oil suspension of the printing ink tpe. *En Rheology of Disperse Systems*. Ed. C. C. Mill., 5, 84-104. Pergamon Press. New York.

Cauchy, A. 1828. L. *Sur les équations qui expriment les conditions d'équilibre ou les lois de mouvement intérieur d'un corps solide*, *Exercices de mathématique*. (see Love, 1944, 8-9).

Cayley Hamilton; Chadwick, P. 1976. *Continuum Mechanics*; Wiley: New York.

Copyrighted Materials. Copyright © 1994. John Wiley and Sons. Retrieved from: [www.knovel.com](http://www.knovel.com)

Couette, M. M., 1890. *J. Phys.*, 9, 414.

Cox WP, Merz EH. 1958. *Correlation of dynamic and steady flow viscosities*. *J Polym. Sci.* 28: 619-622.

Cross, M. M., J. 1965. *Colloid Sci.*, 20, 417.

Cruz, D.O.A., Andrade, L.C.F., 2001. *A Skin Friction Equation for Turbulent Flow of Carreau Fluids*, 2a ETT.

Datsko J. 1966. *Materials properties and manufacturing process*, John Wiley and Sons, New York, USA.

des Cloizeaux J. 1988. *Double reptation vs simple reptation in polymer melts*. *Europhys Lett Phys*, 5, 437-442.

- des Cloizeaux J. 1990. *Relaxation of entangled polymers in melts. Macromolecules*, 23:3992–4006.
- Dealy JM, Larson RG. 2006. *Structure and rheology of molten polymers from structure to flow behavior and back again. Hanser, Munich.*
- Doraiswamy D, Mujumdar AN, Tsao I, Beris AN, Danforth SC, Metzner AB. 1991. *The Cox-Merz rule extended: a rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress. J Rheol*, 35: 647–685.
- Einstein, A. 1906. *Ann. Phys* 19:289, 34: 591.
- El Kissi N, Piau JM. 1990. The different flow regimes of entangled polydimethylsiloxane polymers: macroscopic slip at the wall. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 37:55–94.
- El Kissi N, Piau JM. 1996. Slip and friction of polymer melt flows. See Piau & Agassant, 357–88.
- Faith A. Morrison, 2001-2005. CM4655 Polymer Rheology Lab, *Notes on Capillary Flow Corrections, Understanding Rheology*, Oxford. 387-397.
- Ferry JD, 1980. *Viscoelastic properties of polymer.* (3<sup>rd</sup> ed). J. Wiley and Sons, New York.
- García Quesada, Juan Carlos, 2008. *Tema 2. Fluidos Viscosos.* Universidad de Alicante. Departamento de Ingeniería Química. Encontrado en:  
<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3623/1/tema2RUA.pdf>.
- Goubert, A.; Vermant, J.; Moldenaers, P.; Göttfert, A.; Ernst, 2001. *B. Appl Rheol*, 11, 26.
- Goldstein S. 1938. *Modern Developments in Fluid Mechanics*, Vol. II, 676–80.
- Good, P. A.; Schwartz, A.; Macosko, C. W.. 1974. *AIChE J.*, 20, 67.
- Greensmith, H. W.; Rivlin, R. S., 1953. *Phil. Trans.*, A245, 399.
- Hooke, R., *Lectures de Potentia Restitution*; John Martyn: London; 1678; reprinted by R. T. Gunter 1931. *Early Science in Oxford*, Vol. 8; Oxford. University Press: London, 331-388.
- Hua CC. 2000. *Investigations on several empirical rules for entangled polymers based on a self-consistent full-chain reputation theory. J Chem Phys*, 112, 8176-8186.
- Ianniruberto G, Mrrucci G. 1996. *On compatibility of the Cox-Merz rule with the model of Doi and Edwards. J Non-Newton Fluid Mech*, 65, 241-246.

- J. Aho and S. Syrjälä, 2006. *Determination of the entrance pressure drop in capillary rheometry using Bagley correction and zero-length capillary*, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society 14, 143-147.
- Jobling, A.; Roberts, I. E., 1959. *J. Polym. Sci.*, 36,433.
- John Vlachopoulos, David Strutt. 2001. *The Role of Rheology in Polymer Extrusion. Department of Chemical Engineering. McMaster University.* Hamilton, Ontario, Canada.
- Johanna Aho, Seppo Syrjälä and Heikki Parviainen. 2010. *Rheological characterization of polymeric materials*, Tampere University of Technology, Laboratory of Plastics and Elastomer Technology.
- Kanev K, Takacs E, Vlachopoulos J. 2007. *Rheological evaluation and observations of extrusion instabilities of biodegradable polyesters. Int. Polym. Proces.*, 22, 395-401.
- Kato H, Ichitsubo T, Igarashi H, Inoue A. 2009. *Correlation of dynamica and quasistatic relaxations: the Cox-Merz rule for metallic glass. Appl. Phys. Lett.*, 95, 231-911.
- Kazatchkov IB, Hatzikiriakos SG, Stewart CW. 1995. *Extrudate distortion in the capillary/slit extrusion of a molten polypropylene. Pol Eng Sci*, 35,1864–1871.
- Kotaka, T.; Kurata, M.; Tamura, M. 1959. *J. Appl. Phys.*, 30, 1705.
- Krieger, I.M., Dougherty, T.J. 1959. *Trans. Soc. Rheol.*, 3, 137.
- Lammiman, K. A.; Roberts, J. E. 1961. *Lab. Pract.*, 816.
- Laidler, Keith. 1984. *The Development of the Arrhenius Equation. J. Chem. Educ.*, 61(6), 494.
- Lide, D.R., 1999. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC (Ed.) Springer, 80th ed.
- Logan, S. R. 1982. *The orgin and status of the Arrhenius Equation. J. Chem. Educ.*, 59(4), 279.
- Malvern, L. E., 1969. *An Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ.
- Mahmoud Ansari, Savvas G. Hatzikiriakos, Ashish MI Sukkadia, David C. Hohlfig. 2011. *Rheology of Ziegler-Natta and metallocene high-density polyethylenes: broad molecular weight distribution effects. Rheol Acta*, 50, 17-27.
- Maron, S.H. , Pierce, P.E. 1956. *J. Coll. Sci.* 11, 80.

- Marucci G. 1996. *Dynamics of entanglements: a nonlinear model consistent with the Cox-Merz rule*. *J Non-Newton Fluid Mech*, 62, 279-289.
- Maxwell, J. C. 1867. *Phil. Trans.*, 157, 49.
- Middleman, S. 1977. *Fundamentals of Polymer Processing*; McGraw-Hill: New York.
- Milner ST. 1996. *Relating the shear-thinning curve to the molecular weight distribution in linear polymer melts*. *J Rheol*, 40, 303-315.
- Mooney, M., J. 1934. *Appl. Phys.*, 35, 23.
- Mooney, M.; Ewart, R. H. 1934. *Physics*, D5, 350.
- Mooney, M. 1951. *J. Colloid Science*, 6, 162.
- Muñoz-Escalona A, Lafuente P, Vega JF, Santamaría A. 2000. *Rheology of metallocene-catalyzed monomodal and bimodal polyethylenes*. *Polym Eng Sci*, 39, 2292–2303.
- M. R. Kamal. S. K. Goyal and E. Chu, 1988. *AICHEJ*, 34-94.
- Newton, I. S. 1687. *Principia Mathematica*, Translation of quotation preceding Section 2.1 is from M. Reiner, 1960. *Deformation, Strain and Flow*; Wiley-Interscience: New York.
- Park HE, Lim ST, Smillo F, Dealy JM, Robertson CG. 2008. *Wall slip and spurt flow of polybutadiene*. *J Rheol*, 52, 1201–1239.
- Poiseuille, L. J.. *Comptes Rendus*, 1840, 11, 961 and 1041; 1841, 12, 112.
- Ponz Estaún, Lorena. 2008, *Metodología para la caracterización reológica de materiales termoplásticos en condiciones no convencionales para su aplicación a herramientas de simulación: Aplicación a un PEHD reciclado*. Tesis doctoral. 81-84.
- Raghvan, S. R., and S. A. Khan. 1997. *Shear thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 185, 57-67.
- Rivlin, Ronald S. 1948. *Phil. Trans. R. SOC.*, 241, 379.
- Russell, R. J. 1946. *Ph.D. thesis*: London University.
- Robert Hooke. 1678. *Encyclopædia Britannica*. *Encyclopædia Britannica Online*. Encyclopædia Britannica Inc., 2012. Encontrado en:  
<<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/271280/Robert-Hooke>>.

- Spiegel, A. B. 1968. *Vectors and Tensors*. McGraw-Hill, Schaum Series: New York.
- S. M. Richardson. 1985. *Rheol. Acta*. 24 - 509
- S. Philipon, J. Villemaire, M. Vincent, J. Agassant, M. de la Lande, G. Degeneuve and A. Latrobe, 1988. *SPE Tech. Papers*, 34-245.
- S. Timoshenko and J.N. Goodier. 1951. *Theory of elasticity*. Mc Graw-Hill NY.
- Stokes, G. G. 1845. *Trans. Camb: Phil. SOC.*, 9, 11, 8.
- Tadmor, Z.; Gogos, C. G. 1979. *Principles of Polymer Processing*. Wiley: New York.
- Tanner, R. I. 1985. *Engineering Rheology*. Oxford University Press: London.
- Tsenoglou C (1991) Molecular weight polydispersity effects on the viscoelasticity of entangled linear polymers. *Macromolecules*, 24, 1762–1767.
- Tuminello WH. 1986. *Molecular-weight and molecular-weight distribution from dynamic measurements of polymer melts*. *Polym Eng Sci*, 26, 1339-1347.
- Utracki, L. A., Gendron R. 1984. *Pressure oscillation during extrusion of polyethylenes II*. *J. Rheol.*, 28, 601-623.
- Utracki, L. A.; Sedlacek, T. 2007. *Rheol Acta*. 46, 479.
- Vega JF, Muñoz-Escalona A, Santamaría A, Muñoz ME, Lafuente P. 1996. *Comparison of the rheological properties of metallocene-catalyzed and conventional high-density polyethylenes*. *Macromolecules*, 29, 960-965.
- Venkatraman S, Okano M, Nixon A. 1990. *A comparison of torsional and capillary rheometry for polymer melts: the Cox-Merz rule revisited*. *Polym. Eng. Sci.*, 30, 308-313.
- W.P. Cox and E.H. Merz. 1958. *Journal of Polymer Science*, 28, 619.
- W. Rose, 1961. *Nature*, 191-242.
- Weisstein, Eric W. *Leibniz Integral Rule*. From Math World, Encontrado en: <http://mathworld.wolfram.com/LeibnizIntegralRule.html>
- Winter HH. 2009. *Three views of viscoelasticity for Cox-Merz materials*. *Rheol. Acta*, 48, 241-243.
- Yasuda, K. Armstrong, R. C.; Cohen, R. E. 1981. *Rheol. Acta*. 20, 163.



## 7.- ANEXOS.

### 7.1.- Fichas características de los materiales objeto de estudio.

#### Polipropileno (PP) Moplen HP501H

### **Moplen HP501H**

#### **Polypropylene, Homopolymer**

#### **Product Description**

*Moplen* HP501H is a homopolymer for injection moulding which exhibits a good stiffness/impact balance at ambient temperatures.

The main applications of *Moplen* HP501H are caps, closures and furniture.

*Moplen* HP501H is suitable for food contact.

#### **Product Characteristics**

<b>Status</b>	Commercial: Active
<b>Test Method used</b>	ISO
<b>Availability</b>	Europe, Africa-Middle East
<b>Processing Method</b>	Injection Molding, Extrusion Thermoforming
<b>Features</b>	General Purpose, Homopolymer, Good Impact Resistance , Good Stiffness
<b>Typical Customer Applications</b>	Furniture, Caps & Closures

<b>Typical Properties</b>	<b>Method</b>	<b>Value</b>	<b>Unit</b>
<b>Physical</b>			
Density	ISO 1183	0.9	g/cm <sup>3</sup>
Melt flow rate (MFR) (230°C/2.16Kg)	ISO 1133	2.1	g/10 min
<b>Mechanical</b>			
Tensile Modulus	ISO 527-1, -2	1450	MPa
Tensile Stress at Yield	ISO 527-1, -2	33	MPa
Tensile Strain at Break	ISO 527-1, -2	>50	%
Tensile Strain at Yield	ISO 527-1, -2	9	%
<b>Impact</b>			
Charpy notched impact strength (23 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)	ISO 179	5	kJ/m <sup>2</sup>
<b>Hardness</b>			
Ball indentation hardness (H 358/30)	ISO 2039-1	72	MPa
<b>Thermal</b>			
Heat deflection temperature B (0.45 MPa) Unannealed	ISO 75B-1, -2	85	°C

## Polipropileno (PP) Moplen HP501L

### **Moplen HP501L**

#### **Polypropylene, Homopolymer**

#### **Product Description**

*Moplen* HP501L is a homopolymer for injection moulding which exhibits a good stiffness/impact balance at ambient temperature.

The main applications of *Moplen* HP501L are caps & closures, housewares and furniture.

*Moplen* HP501L is suitable for food contact.

#### **Product Characteristics**

<b>Status</b>	Commercial: Active
<b>Test Method used</b>	ISO
<b>Availability</b>	Europe, Africa-Middle East
<b>Processing Method</b>	Injection Molding, Extrusion Thermoforming
<b>Features</b>	Homopolymer, Good Impact Resistance , Good Stiffness
<b>Typical Customer Applications</b>	Furniture, Caps & Closures, Housewares

<b>Typical Properties</b>	<b>Method</b>	<b>Value</b>	<b>Unit</b>
<b>Physical</b>			
Density	ISO 1183	0.9	g/cm <sup>3</sup>
Melt flow rate (MFR) (230°C/2.16Kg)	ISO 1133	6.0	g/10 min
<b>Mechanical</b>			
Tensile Modulus	ISO 527-1, -2	1500	MPa
Tensile Stress at Yield	ISO 527-1, -2	34	MPa
Tensile Strain at Break	ISO 527-1, -2	>50	%
Tensile Strain at Yield	ISO 527-1, -2	9	%
<b>Impact</b>			
Charpy notched impact strength (23 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)	ISO 179	3.5	kJ/m <sup>2</sup>
<b>Hardness</b>			
Ball indentation hardness (H 358/30)	ISO 2039-1	74	MPa
<b>Thermal</b>			
Heat deflection temperature B (0.45 MPa) Unannealed	ISO 75B-1, -2	85	°C

## Poliestireno (PS) Polystyrol 143E

### Product Information

September 1998

**BASF Plastics**

**key to your success**

## Polystyrol 143 E

### Product description

Polystyrol 143 E is a medium strength, easy flowing general purpose grade, suitable for blending with impact modified Polystyrol, Styrolux and for coextruded gloss layers.

### Processing

Polystyrol 143 E can be injection molded at temperatures between 180 and 280 °C, Recommended mold temperatures are between 10 and 60 °C. Extrusion melt temperature should not exceed 240 °C

### Applications

In blends with high impact polystyrene or Styrolux: thermoformed articles like cups for cold beverages and lids. As easy flowing coextruded gloss layer on food packaging containers and vending cups.  
Injection molded articles like razors, tooth brushes, packing articles.

### Form supplied and storage

Polystyrol 143 E should be kept in its original containers in cool, dry place. Avoid direct exposure to sunlight. Polystyrol 143 E can be stored in silos.

### Food legislation

If used unmodified and under appropriate processing conditions, parts from Polystyrol 143 E comply with the usual requirements for food packaging. For detailed written confirmations please contact our regional sales offices.

### Product safety

During processing of Polystyrol 143 E small quantities of styrene monomer may be released into the atmosphere. At styrene vapour concentrations below 20 ppm no negative effects on health are expected. In our experience, the concentration of styrene does not exceed 1 ppm in well ventilated workplaces - that is were five to eight air changes per hour are made.

### Note

The statements in this document are based on our present technical knowledge and experience. They do not relieve processors of the responsibility of carrying out their own tests, and purchasers of our products are expected to carry out receiving inspections. Neither do they imply any binding assurance of suitability for a particular purpose. Any proprietary rights should be respected and existing legislation observed.

BASF Aktiengesellschaft  
Business Unit Polystyrene  
D-67056 Ludwigshafen

Internet adress: <http://www.basf.de>

Plastics

**BASF**

## Polystyrol 143 E

**BASF Plastics**  
**key to your success**

Typical Properties for uncoloured products	Test method		Unit	Value	
	ISO	ASTM		ISO	ASTM
<b>Mechanical properties</b>					
Tensile stress at yield / at break*	5 27	D 638	MPa	46*	
Strain at yield	5 27	D 638	%		
Strain at break	5 27	D 638	%	2*	
Young's modulus	5 27	D 638	MPa	3 300	
Flexural strength	1 78	D 790-1	MPa	7 2	
Flexural modulus	1 78	D 790-1	MPa		
Shear modulus	6 721-2		MPa	1 350	
Charpy impact strength 23°C / - 30°C	1 79/1eU		kJ/m <sup>0</sup>	1 7	
Charpy notched impact strength 23°C / - 30°C	1 79/1eA		kJ/m <sup>0</sup>	3	
Izod notched impact strength 23°C	1 80/1A	D 256-A	kJ/m <sup>0</sup>		
Izod notched impact strength -30°C	1 80/1A	D 256-A	kJ/m <sup>0</sup>		
Ball indentation hardness H 132/30, H 358/30*	2 039-1		MPa	150*	
Rockwell hardness, - Scale	2 039-2		-		
<b>Thermal properties</b>					
Vicat softening temperature VST/B/50	3 06		°C	8 4	
Vicat softening temperature VST/A/120	3 06		°C	9 0	
Temp.of deflection under load 1.8 MPa/HDT A	7 5		°C	7 2	
DTUL 0.45 MPa/ HDT B	7 5		°C	8 2	
<b>Processing</b>					
Melt volume rate MVR 200/5	1 133		ml/10 min	9,5	
Melt temperature range	-		°C	180-280	
<b>Dielectric properties</b>					
Dielectric constant at 100 Hz - 1MHz	IEC 250			2,5	
Volume resistivity	IEC 93		Ω cm	> 10 E 16	
Surface resistivity	IEC 93		Ω	> 10 E 14	
Dielectric strength	IEC 243/1		kV/mm	135	
<b>Optical properties</b>					
Specular gloss (smooth surface; DIN 67530)			%		
UV colour fastness (D E) acc.to IBM 7.17	-	-	-		
<b>Flammability</b>					
UL 94 ( 1,6 mm )			class	94HB	
UL 94 ( 3,2 mm )			class	94HB	
IEC 65 ( 2,4 mm )	IEC 65		+ / -		
IEC 695-2-1 ( 1,0 mm )	IEC 695-2-1		°C		
<b>Miscellaneous properties</b>					
Density	1 183		g/cm <sup>3</sup>	1,05	
Water adsorption (Method A)	6 2		%	>0,1	
Moisture adsorpt. (23°C/50% r.h.)	-	-	%	>0,1	

NB : no break

BASF Aktiengesellschaft  
Business Unit Polystyrene  
D-67056 Ludwigshafen

## Poliestireno (PS) Polystyrol 158K

<b>Polystyrene 158K</b>			<b>INEOS Styrenics</b>		
<b>High Heat Crystal Polystyrene</b>					
Typical Properties for uncolored resin	Test method	SI		English	
	ASTM	Unit	Value	Unit	Value
<b>Processing</b>					
Nominal melt flow rate (200 deg. C, 5000g)	D 1238	g/10 min	3	g/10 min	3
Melt Temperature Range (Extrusion)	-	°C	210-240	°F	410-460
Melt Temperature Range (Molding)	-	°C	180-280	°F	360-530
<b>Mechanical Properties</b>					
Tensile Stress at Break	D 638	MPa	49	psi	7100
Tensile Elongation	D 638	%	3	%	3
Tensile Modulus	D 638	MPa	2520	psi	365,000
Flexural Modulus	D 790-1	MPa	3240	psi	470,000
Notched Izod Impact Strength 23°C	D 256-A	J/m	16	ft-lb/in	0.3
Rockwell Hardness, (L, M or R) - Scale	D 785	M	76	M	76
<b>Thermal Properties</b>					
Vicat Softening Temperature	D 1525	°C	109	°F	228
Temp.of Deflection Under Load at 264 psi	D 648	°C	94	°F	201
<b>Dielectric Properties</b>					
Dielectric constant at 100 Hz - 1MHz	D 150		2.5		
Volume resistivity	D 257	Ω cm	>10 <sup>16</sup>		
Surface resistivity	D 257	Ω	>10 <sup>14</sup>		
Dielectric strength	D 149	kV/mm	135		
<b>Optical Properties</b>					
Specular Gloss (60 deg.)	D 523	%	-		
<b>Flammability</b>					
UL (Solid) All Color 1.5 mm	94	class	HB	-	-
UL (Foam)	94	class	-	-	-
CSA	C22.2 No. 0.17	rating	-	-	-
IEC 695-2-1 ( 1,0 mm )		°C			
<b>Miscellaneous Properties</b>					
Specific Gravity	D 792	g/cm <sup>3</sup>	1.04	-	1.04
Water Adsorption (Saturation in water at 23°C)	D570	%	< 0.1		<0.1
Mold Shrinkage	D 955	%	0.3-0.6	%	0.3-0.6
<p>INEOS Styrenics 25846 SW Frontage Rd Channahon, IL 60410 (866) 890-6353</p> <p>Customer Service: (866) 890-6353 Technical Information: (866) 890-6354 Polystyrene Information e-mail address: <a href="mailto:psinfo@ineosstyrenics.com">psinfo@ineosstyrenics.com</a></p> <p>Web address: <a href="http://www.ineosstyrenics.com">www.ineosstyrenics.com</a></p>					
Page 1 of 2		<b>INEOS Styrenics</b>			

<b>Product Information</b>	<b>Polystyrene 158K</b>	INEOS Styrenics
Jul-06	<b>High Heat Crystal Polystyrene</b>	
<b>Product Description</b>		
<p>Polystyrene 158K is a high heat general purpose polystyrene with excellent clarity and good processability for injection molding and extrusion applications. It provides greater stiffness and strength than standard GPPS.</p>		
<b>Processing</b>		
<p>Although Polystyrene 158K can be processed by any method applicable to polystyrene-based plastics, it is most suitable for both molding and extrusion.</p>		
<b>Applications</b>		
<p>High heat resistance and high strength make Polystyrene 158K particularly suited for CD jewel boxes, office accessories, and medical packaging applications such as petri dishes, plates, and bottles. Polystyrene 158K is also used in profile and sheet extrusion for applications such as pipettes, and light diffusers.</p>		
<b>Form Supplied and Storage</b>		
<p>Polystyrene 158K is supplied as cylindrical shaped granules. It has to be kept in its original containers in a cool, dry place. Avoid direct exposure to sunlight. Polystyrene 158K can also be stored in silos.</p>		
<b>Agency Approvals</b>		
<p>If used unmodified and under appropriate processing conditions Polystyrene 158K conforms with FDA Title 21 CFR Section 177.1640 regarding the use of polystyrene in food contact articles. Meets USP Class VI requirements; Drug Master File Listed.</p>		
<b>Product Safety</b>		
<p>During processing of Polystyrene 158K small quantities of styrene monomer may be released into the atmosphere. At styrene vapor concentrations below 20 ppm no negative effects on health are expected. In our experience, the concentration of styrene does not exceed 1 ppm in well ventilated workplaces - that is where five to eight air changes per hour are made.</p>		
<b>Note</b>		
<p>Important: The descriptions, designs, and data contained herein are presented for your information only. Because there are many factors under your control which may affect processing or applications/use it is necessary for you to make appropriate tests to determine whether the product is suitable for your particular purpose prior to use. NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, ARE MADE REGARDING PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, OR INFORMATION SET FORTH, OR THAT THE PRODUCTS, DESIGNS, OR DATA MAY BE USED WITHOUT INFRINGING THE INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS OF OTHERS. IN NO CASE SHALL THE DESCRIPTIONS, DATA OR DESIGNS PROVIDED BE PRESUMED TO BE A PART OF OUR TERMS AND CONDITIONS OF SALE. Further, you expressly understand and agree that the descriptions, designs, and data furnished by INEOS Styrenics hereunder are given gratis and INEOS Styrenics assumes no obligation or liability for same or results obtained from use thereof, all such being given to you and accepted by you at your risk. Any laboratory flammability tests set forth herein are not intended to reflect hazards prescribed by materials under actual fire conditions. As governmental regulations and use conditions may change, it is the Buyer's responsibility to determine the suitability of INEOS Styrenics' products for INEOS Styrenics' specific applications.</p>		
<p>Page 2 of 2</p> <p style="font-size: 1.5em; font-weight: bold;">INEOS Styrenics</p>		