

La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.

El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castello, 77. Madrid-6).

La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.

Estos trabajos abarcan las siguientes especialidades:  
Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas;  
Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales;  
Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía;  
Física; Geología; Historia; Ingeniería;  
Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina,  
Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología.  
A ellas corresponden los colores de la cubierta.

Edición no venal de 300 ejemplares,  
que se reparte gratuitamente a investigadores,  
Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

**Beca en el Extranjero, 1975**

**Departamento de Ingeniería**

**Fundación Juan March**



FJM-Uni 6-Ale  
Combustión del flujo inestable de los  
Aleman-Vega, J.  
1031781



Biblioteca FJM

Fundación Juan March (Madrid)

SERIE UNIVERSITARIA



Fundación Juan March

# Mecanismo del flujo inestable de los polímeros fundidos

José Alemán Vega

Flujo inestable de los polímeros fundidos / José Alemán Vega

FJM  
Uni  
6  
Ale

6



Fundación Juan March  
Serie Universitaria

6

MECANISMO DEL FLUJO INESTABLE DE LOS  
POLIMEROS FUNDIDOS

JOSE ALEMAN VEGA



Fundación Juan March  
Castelló, 77. Teléf. 225 44 55  
Madrid - 6

Depósito Legal: M - 30435 - 1976  
Ibérica, Tarragona, 34 - Madrid-7

Fundación Juan March (Madrid)

## I N D I C E

	Página
1.— Introducción . . . . .	3
2.— El flujo viscoso . . . . .	6
3.— El efecto rotatorio . . . . .	11
4.— El efecto de cizalla y el flujo bien desarrollado . . . . .	12
5.— El efecto de compresión y el hinchamiento a la salida . . . . .	19
6.— El efecto de tracción y el flujo inestable . . . . .	21
7.— El efecto de entrada y el flujo fluctuante . . . . .	31
8.— El efecto de la pared y el flujo oscilante . . . . .	34
9.— Conclusión . . . . .	39
10.— Bibliografía . . . . .	40



## 1. Introducción

La conducta práctica de los polímeros es diferente según cuales sean las características estructurales y las condiciones de operación que coincidan en el, como se pone de manifiesto en la Figura 1. (1).

Este trabajo está dedicado a la región en que el polímero se comporta como un fundido - (viscoso) con cierta rigidez (elasticidad).

Para facilitar su descripción imaginemos que el sistema está compuesto por las cuatro regiones principales ilustradas en la Figura 2. (1).

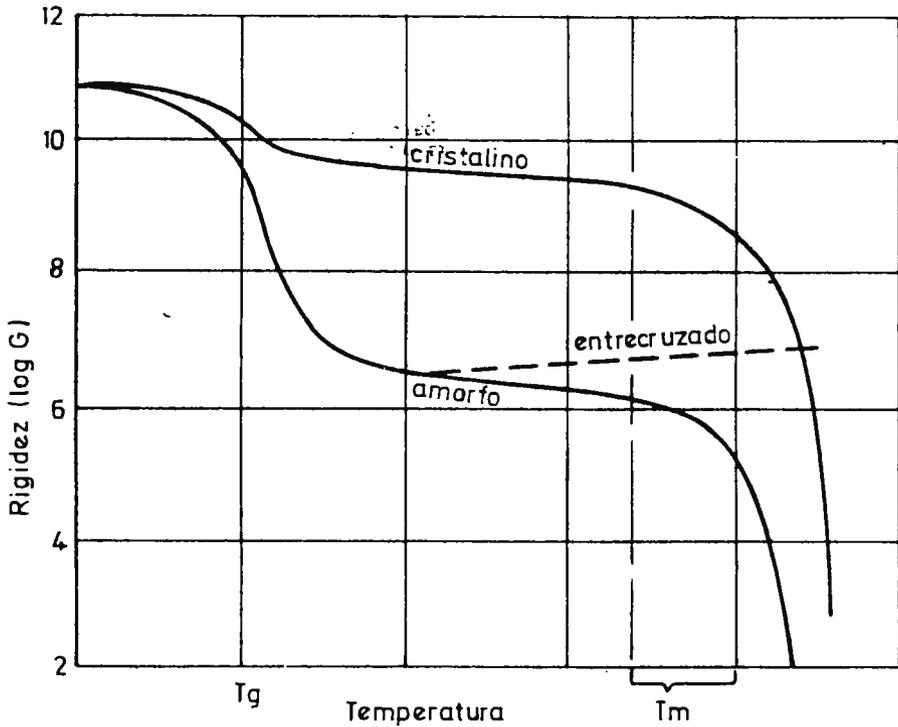
La 1 (exterior al tubo) de flujo bien desarrollado.

La 2 (zona de entrada) de flujo principalmente transiente.

La 3 (normal) de flujo totalmente desarrollado.

La 4 (región de salida) exterior al tubo.

Veamos lo que sucede en cada una de ellas:



Vitreo	Correoso	Elástico	Fundido Elástico	Fundido Viscoso (o Disolución)
Vibración de los grupos atómicos.	Difusión de los segmentos de la cadena.	Difusión rápida y retardada (desarrollo de las cadenas.	Resbalamiento de los entrelazamientos.	Difusión de la molécula en conjunto.

Fig. 1. Los Estados de Agregación de los Polímeros.

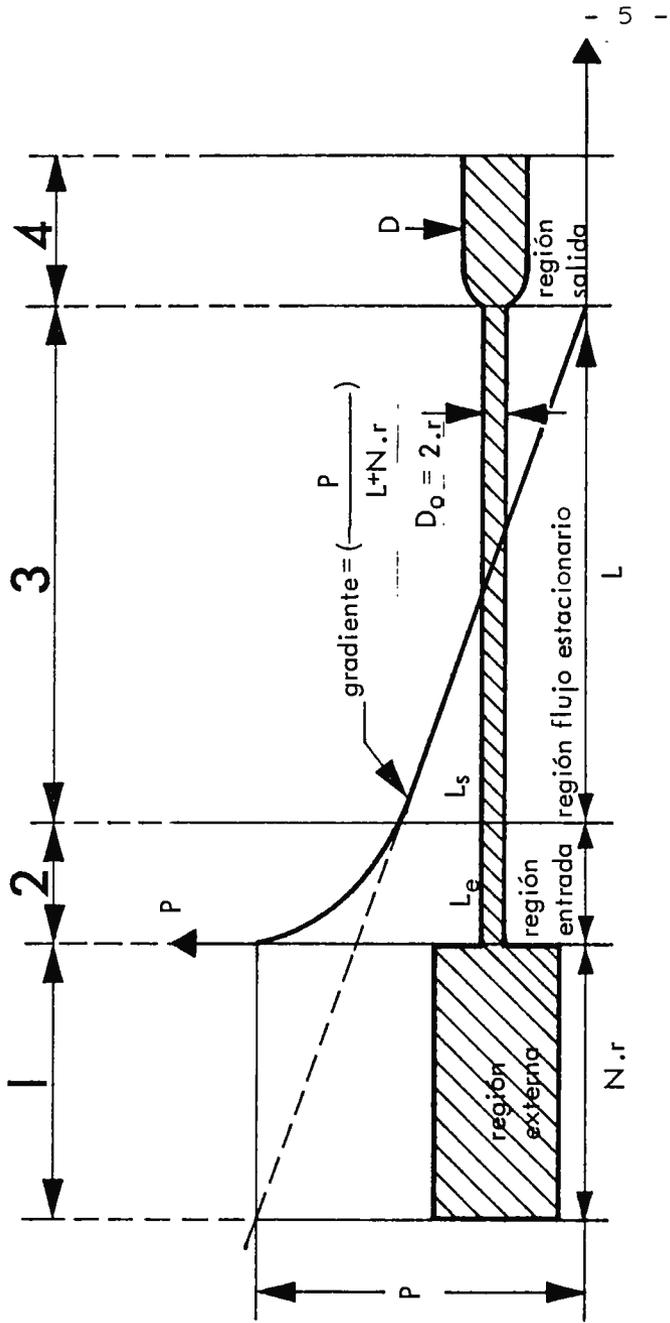


Fig. 2. Las regiones de los sistemas de flujo de los polímeros.

## 2. El flujo viscoso

El comportamiento de los polímeros en la región 3 de flujo bien desarrollado está producido, según Eyring, por el salto de los segmentos de la macromolécula una vez han adquirido energía de activación suficiente para saltar sobre la barrera de energía potencial que los retiene en el pozo de potencial en que se encontraban. Al aplicarles un esfuerzo externo resultan favorecidos los saltos en la dirección del mismo, lo que tiene por consecuencia que las moléculas empiezan a desplazarse en la dirección del esfuerzo aplicado transformando para ello energía mecánica en calor, disipación de energía que puede expresarse como una hipotética fuerza de fricción por unidad de longitud de cadena macromolecular. Debido a estas fuerzas de fricción, las moléculas entran en "rotación" con velocidad angular  $w$  igual a la mitad de la velocidad de cizalla y, además, por efecto de la velocidad de los segmentos de las otras moléculas relativas a las de la molécula de polímero con movimiento rotatorio, se ejercen sobre la molécula de polímero fuerzas normales (perpendiculares) que la obligan a deformarse "alargandose" en una dirección del espacio y "comprimiendose" en la dirección

perpendicular a esta, por lo que si se considera que la molécula del polímero en cuestión era al principio una esfera, se deforman tomando la forma de un elipsoide.

Todos estos efectos rotatorios, traslatorios y de compresión se han descrito analíticamente con la ecuación de Navier-Stokes (2) :

$$\rho \frac{dv}{dt} = - \text{grad } p + \eta_r \cdot \text{rot} (2w - \text{rot} v)$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{cantidad} \\ \text{movimiento} \end{array} \right) = (\text{presión}) + (\text{rotación})$$

$$+ \eta \cdot \nabla v \quad \left( \eta_v + \frac{1}{3} \eta \right) \text{grad} \cdot \text{div} \cdot v$$

$$(\text{cizalla}) + (\text{compresión})$$

en la que:  $\eta_r$  = viscosidad rotatoria  
 $\eta$  = viscosidad de cizalla  
 $\eta_v$  = viscosidad de compresión  
 $p$  = presión (escalar)  
 $v$  = velocidad lineal  
 $w$  = velocidad angular  
 $\text{div} \cdot v = \text{divergencia} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} = \text{cambio de volumen con el tiempo} =$   
 $= \text{cambio progresivo de densidad.}$   
 $\text{rot} \cdot v_x = \text{rotacional} = \frac{dv_z}{dy} - \frac{dv_y}{dz} = \text{cambio de orientación de las moléculas.}$   
 $\text{grad} \cdot v_x = \text{gradiente} = \frac{dv}{dx} = \text{cambio de velocidad en una dirección.}$

$$\nabla_v = \text{laplaciana} = \frac{dv}{dx} - \frac{dv}{dy} - \frac{dv}{dz} =$$

cambio de velocidad en las tres direcciones del espacio.

Resulta así que como consecuencia de la aplicación del esfuerzo, el fluido se desplaza con una velocidad  $v$  que es un vector cuyas componentes según los ejes coordenados valen  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  y por tanto son posibles nueve derivadas espaciales:

$$\begin{array}{ccc} \frac{dv_x}{dx} & , & \frac{dv_x}{dy} & , & \frac{dv_x}{dz} \\ \frac{dv_y}{dx} & , & \frac{dv_y}{dy} & , & \frac{dv_y}{dz} \\ \frac{dv_z}{dx} & , & \frac{dv_z}{dy} & , & \frac{dv_z}{dz} \end{array}$$

De estas nueve componentes:

Tres componentes son asimétricas y dan lugar a orientación (rotación) sin deformación, con velocidad angular de valor:

$$\begin{array}{l} w_x = \frac{1}{2} \left( \frac{dv_z}{dy} - \frac{dv_y}{dz} \right) \\ w_y = \frac{1}{2} \left( \frac{dv_x}{dz} - \frac{dv_z}{dx} \right) \\ w_z = \frac{1}{2} \left( \frac{dv_y}{dx} - \frac{dv_x}{dy} \right) \end{array}$$

Las seis componentes restantes son simétricas y producen deformación, siendo separables en:

Tres componentes diagonales  $\frac{dv_x}{dx}$  ,  $\frac{dv_y}{dy}$  ,  $\frac{dv_z}{dz}$

que representan la deformación de volumen (compresión) en el punto considerado.

Tres componentes cruzadas:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{dv_z}{dy} + \frac{dv_y}{dz} \right)$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{dv_x}{dz} + \frac{dv_z}{dx} \right)$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{dv_y}{dx} + \frac{dv_x}{dy} \right)$$

que representan la deformación (el cambio) de forma (cizalla) sin cambio de volumen.

Finalmente existen también los componentes de los esfuerzos, también de volumen y de cizalla.

Deformaciones y esfuerzos están relacionados entre sí por los coeficientes de viscosidad (los mostrados en la ecuación de Navier-Stokes y la Figura 3) que vamos a describir a continuación.

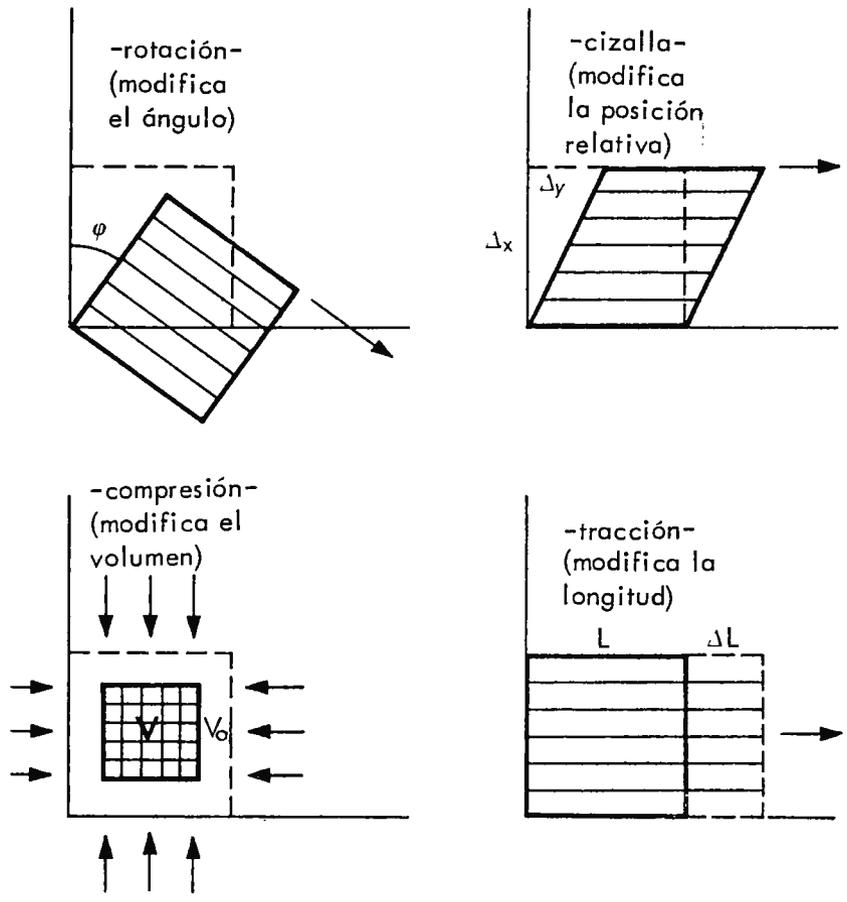


Fig. 3. Las diferentes clases de deformación.

### 3. Los efectos rotatorios

La acción del esfuerzo aplicado ( $\tau = F/A$ , con  $F =$  fuerza y  $A =$  area) hace girar a las moléculas de manera que se orienten para ofrecer la menor resistencia posible al flujo, giro que equivale a un cambio de ángulo que se manifiesta como una velocidad de deformación ( $\frac{1}{\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} = \text{rot.v}$ ) y está regido por la viscosidad de rotación ( $\eta_r$ ) :

$$\eta_r = \frac{-\tau}{\frac{1}{\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt}} = \frac{-\tau}{\text{rot.v}}$$

que en si es por tanto la energía que se ha gastado en forma de calor para orientar (rotar) las moléculas y, según Groot y Mazur (2), obedece en realidad a la expresión:

$$P = \eta_r \cdot \text{rot} (2w - \text{rot.v})$$

es decir,  $v$  y  $w$  están acopladas, lo que hace que la velocidad angular  $w$  se desvanezca inicialmente hasta que  $w$  y  $\frac{1}{2} \cdot \text{rot.v}$  se hagan prácticamente iguales; es decir, a medida que el sistema se acerca al estado estacionario, el valor de las componentes de rotación disminuyen haciendose nulas después de un cierto tiempo de relajación, relativamente corto, de valor:

$$\tau_R = \frac{\rho \cdot I}{4 \cdot \eta_r}$$

#### 4. Los efectos de cizalla

Están producidos por la disipación de energía mecánica en forma de calor, que tiene lugar cuando las moléculas moviéndose unas respecto a otras frotan entre sí, como conjunto individual en las disoluciones diluidas, modificando la conformación de los segmentos de la cadena comprendidos entre cada dos entrelazamientos en las disoluciones concentradas, o por desplazamiento y destrucción de los entrelazamientos en los polímeros fundidos, con resultado final un cambio de la forma de la molécula regido por la viscosidad de cizalla:

$$\eta = \frac{-\tau}{\frac{d}{dt} \left( \frac{dy}{dx} \right)} = \frac{-\tau}{\dot{\gamma}}$$

en la que :  $\dot{\gamma}$  = velocidad de deformación.

La viscosidad de cizalla ( $\eta$ ) es pues en definitiva una medida de la extensión en el espacio de las moléculas del polímero y por ello depende (aparte de su naturaleza química y del ambiente -disolvente- en que se encuentre) de las tres variables intensivas del sistema (peso molecular, temperatura y velocidad de cizalla) según la ecuación (3) :

$$\log \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) = 3.4 \log \left( \frac{M}{M_c} \right) + \frac{-C_1 (\tau - \tau_g)}{C_2 + (\tau - \tau_g)} + F(\tau)$$

en la que:  $\eta_g^0 \simeq 10^{13}$  = viscosidad cuando la velocidad de cizalla es cero ( $\dot{\gamma}^0$ ) y el polímero tiene el peso molecular crítico  $M_c$  a la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .

La viscosidad de cizalla ( $\eta$ ) es por ello solo función de dos constantes moleculares: el peso molecular crítico ( $M_c$ ) necesario para que las moléculas se entrelacen y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) necesaria para que se activen al flujo (traslación de los segmentos) los cambios de conformación espacial de la macromolécula.

Si el peso molecular del polímero ( $M$ ) es inferior al peso molecular crítico ( $M_c$ ) la conducta de flujo del polímero es función de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}_{21}$ ) de acuerdo con la ley de Newton (ecuación anterior) y, si  $M$  es mayor que  $M_c$ , el polímero se puede considerar como un ovillo deformado elásticamente capaz de disipar (flujo) y almacenar (elasticidad) energía, y al fluir obedece a la ley de la potencia:

$$\tau_{21} = \eta_a \cdot (\dot{\gamma}_{21})^n$$

en la que  $\eta_a$  es la viscosidad aparente o no-newtoniana y  $n = \text{índice de flujo} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{d \log \tau_{21}}{d \log \dot{\gamma}_{21}}$ , cuyo valor es diferente para cada clase de polímero y da lugar con ello a

las distintas conductas de flujo descritas en la Figura 4 (1), todas motivadas por el hecho de que los movimientos moleculares de los polímeros son función de la relación

$$\frac{\text{energía disipada}}{\text{energía almacenada}} = \frac{\eta}{G} = \tau_R$$

conocida por tiempo de relajación o tiempo necesario para que acontezca la transformación molecular de que se trate.

Efectivamente si el tiempo necesario para que estas transformaciones moleculares tengan lugar es relativamente pequeño ( $\omega \tau \ll 1$ ) de manera que durante el mismo puedan interactuar los procesos de traslación externos generales de las macromoléculas con los de modificación interna de la conformación macromolecular, el sistema está gobernado por el coeficiente de rozamiento ( $\alpha$ ) de la ecuación de Langevin:

$$m \frac{dv}{dt} = \mathcal{F}(t) - \alpha \bar{v} - F(t)$$

siendo  $\mathcal{F}$  = fuerza externa aplicada,  $F$  = fuerzas internas actuantes,  $\bar{v}$  = componente lenta de la velocidad. El efecto en conjunto es consecuencia de que esta componente lenta de la velocidad se aproxima a su valor de equilibrio  $\bar{v} = 0$  de manera exponencial  $\bar{v}(t) = \bar{v}(0) \cdot e^{-t/\tau_R}$  siendo  $\tau_R$  el tiempo de relajación o tiempo necesario para que después de cualquier cambio de la

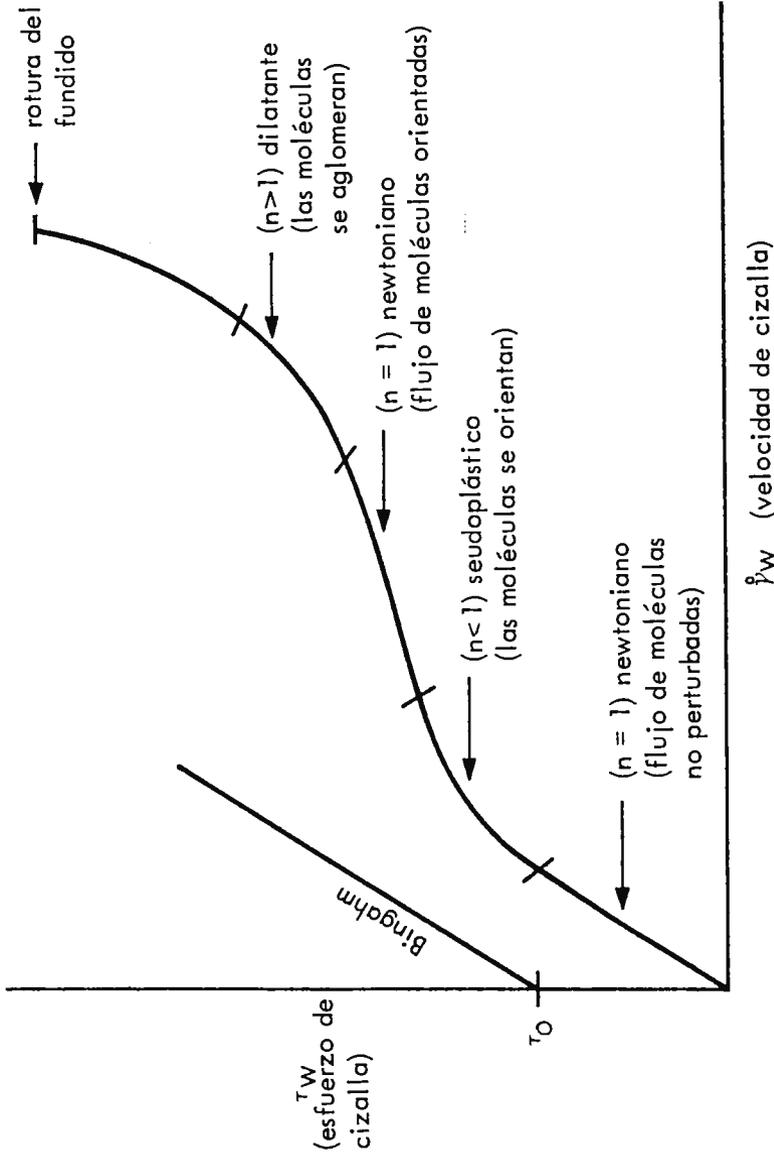


Fig. 4. Curvas de flujo generalizadas de los polímeros.

fuerza motriz el flujo decaiga hasta  $e^{-1} = 37\%$  de su valor inicial y,  $\tau_R/t = De =$  número de Deborah, por lo que si  $De \gg 1$  el fluido es casi newtoniano y si  $De \ll 1$  lo es casi elástico.

Las descripciones moleculares modernas de este fenómeno (Graessley, Eyring-Ree, etc.) (4) muestran que la conducta de flujo cizallante de los polímeros en realidad esta regulada, no por la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) sino por el producto de ella con el tiempo de relajación ( $\dot{\gamma} \cdot \tau_R =$  número de Vinogradov), ya que dicho flujo está producido por un estado estacionario dinámico - de formación y ruptura de entrelazamientos entre los ovillos macromoleculares: al crecer la velocidad de cizalla disminuye la concentración de entrelazamientos, porque el tiempo de transito durante el que una molécula entra en el volumen ocupado por las otras a medida que se desplazan con movimiento cizallante mutuo, se hace más pequeño comparado con el tiempo requerido para formar un entrelazamiento, siendo este proporcional a la viscosidad no-newtoniana  $\eta_a$ , que por ello viene dada por la ecuación de Graessley

$$\left( \text{con } \theta = \frac{\eta}{\eta_0} \cdot \frac{\dot{\gamma} \cdot \tau_R}{2} \right) :$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{5/2} \left[ \cot^{-1} \Theta + \frac{\Theta(1-\Theta^2)}{(1+\Theta^2)^2} \right] \cdot \left( \cot^{-1} \Theta + \frac{\Theta}{1+\Theta^2} \right)^{3/2}$$

expresión en forma de ley de la potencia que está perfectamente de acuerdo con los resultados experimentales.

Los ovillos macromoleculares responsables de esta conducta de deformación, se consideran en la actualidad compuestos por dominios moleculares de cuatro clases diferentes (5), producidos por la acción de la velocidad de cizalla aplicada: al principio poseen la forma esferoidal rígida y a medida que crece la velocidad de cizalla adquieren (Figura 5) una conformación esferoidal deformable, pasando luego a una elipsoidal orientada con el eje largo en la dirección del flujo y, finalmente, cuando el esfuerzo de cizalla alcanza el valor crítico de  $\tau_c = 5 \times 10^6$  dinas/cm<sup>2</sup>, toma la forma -si no se degrada- de una cadena más o menos desenrollada y estirada en la dirección de flujo, con la correspondiente disminución acusada de la viscosidad del sistema.

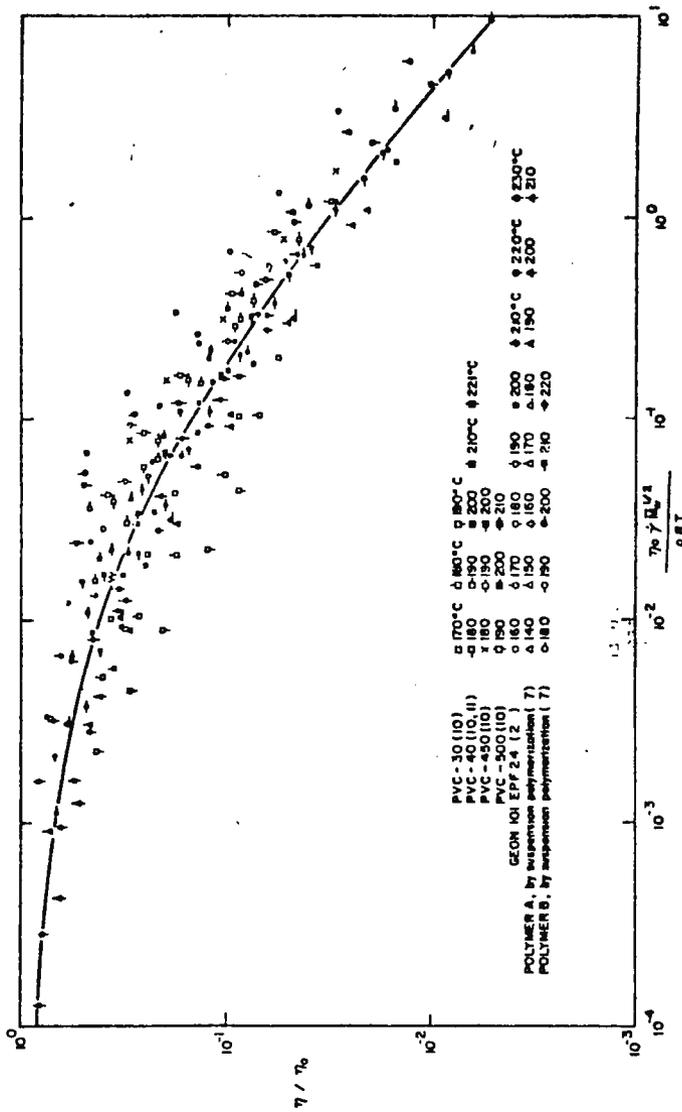


Fig. 6. El efecto conjunto de las tres variables intensivas (M, T, ḡ) se puede describir empíricamente representando  $\eta/\eta_0$  frente

$$a \frac{\eta_0 \dot{\gamma} M^{\frac{1}{2}}}{\rho RT}$$

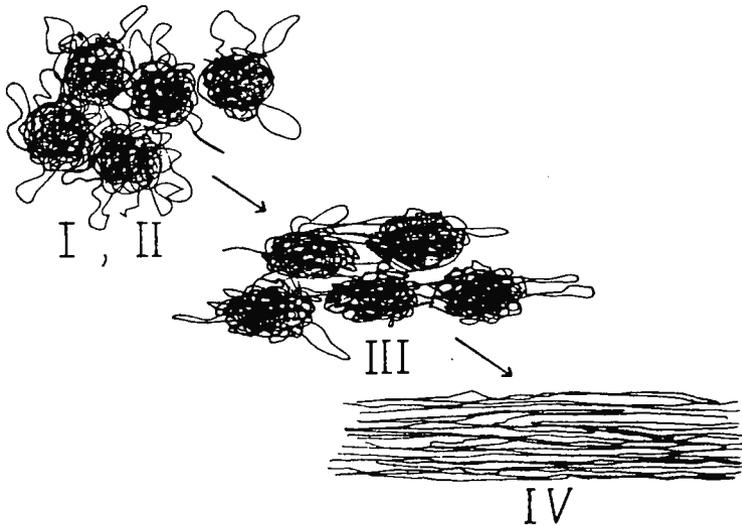


Fig. 5. Los dominios macromoleculares.

### 5. Los efectos de compresión

Están representados por la viscosidad de compresión ( $\eta_V$ ) :

$$\eta_V = \frac{-\Delta P}{\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt}} = \frac{-\Delta P}{\text{div}.v}$$

es decir, por la cantidad de energía que se disipa en calor durante el aumento de orden de los átomos de la cadena (que no depende para nada de los entrelazamientos o entrecruzamientos) y tiene por consecuencia una disminución del volumen

libre, que no es instantánea sino que también requiere cierto tiempo de relajación o retardo, que es función del volumen libre fraccional y hace que  $\eta_V$  sea muy no-lineal.

La diferencia principal que existe entre la viscosidad de cizalla y la viscosidad de compresión consiste pues, en que la viscosidad de cizalla ( $\eta$ ) está ocasionada por el desplazamiento de las moléculas para llenar el volumen libre (huecos), lo que a su vez crea nuevos huecos, por lo que el fluido puede cambiar de forma indefinidamente sin ruptura; la viscosidad de compresión en cambio, no puede experimentar su pérdida de volumen libre continuamente sin ruptura, porque la deformación que esto supone no es constante sino que disminuye, debido a que todos los fluidos viscosos macromoleculares al deformarse disipan energía en reajustar la conformación de los segmentos comprendidos entre cada dos entrelazamientos, dando origen a una reacción elástica (rigidez =  $G = 1/J$ ) en forma de esfuerzos normales ( $\tau_{11} - \tau_{22} = 2\eta^2 \cdot \dot{J}_e \cdot \dot{\gamma}^2 = \theta \cdot \dot{\gamma}^2$ ) que oponen al cambio de volumen hasta llegar a anularlo (4).

Al recuperarse esta parte de elasticidad reversible almacenada que no se disipa ( $J_e$ ), produce en la zona 4 a la salida del tubo un -

hinchamiento (ver Figura 2 anterior) que también se conoce por efecto Barus. El valor de esta deformación de cizalla recuperable:

$$\sigma = j_e \cdot \tau_{12} = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2 \cdot \tau_{12}} \left( = \frac{\text{fuerzas elásticas}}{\text{fuerzas viscosas}} = \right.$$

= número de Weissenberg  $\approx 6$  a  $7.5$  para que aparezca el flujo inestable u oscilante que veremos luego) se suele expresar en función de la relación de hinchamiento ( $D/D_0$ ), es decir, del cociente entre el diámetro del extrudado ( $D$ ) y el diámetro del capilar ( $D_0$ ), que crece a medida que lo hace la velocidad de cizalla, sin que todavía se haya podido establecer con certidumbre cual de las muchas expresiones propuestas es la más indicada, debido en especial a que los resultados obtenidos son función de la fiabilidad de la medida del hinchamiento.

## 6. Efectos de tracción y flujo inestable

La combinación en serie de deformaciones elásticas compresiva y cizallante que varían con el tiempo que se acaba de ver, está expresada por el término  $p = (\eta_V + \frac{1}{3} \eta) \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt}$  de la ecuación de Navier-Stokes y tiene como consecuencia un flujo de polímero en la misma dirección de la velocidad de la corriente del fluido, es

decir, produce una deformación elástica en tracción regulada por la viscosidad de tracción -- ( $\eta_E$ ) (6) :

$$\eta_E = \left( \eta_V + \frac{1}{3} \eta \right) = \frac{-\tau_{11}}{\frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dt}} = \frac{-\tau_{11}}{\dot{\gamma}_E}$$

que representa la pérdida de energía mecánica ocasionada por rotación (giro excéntrico o bamboleo de lado a lado similar a lo que hace el eje de la Tierra) fuera del plano normal al eje de rotación de las moléculas sobre si mismas - (esta última ocasionada por la viscosidad de cizalla). Ver Figura 7.

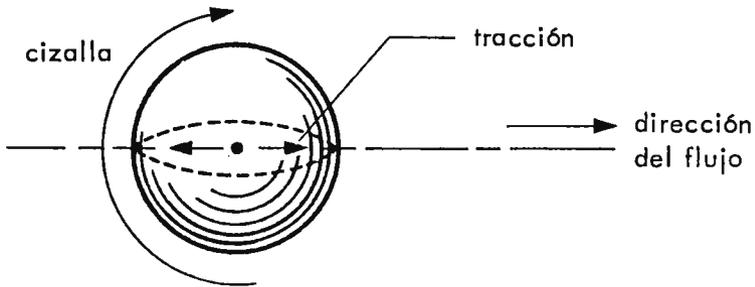


Fig. 7. Las componentes de tracción.

Como el flujo total resultante es unidireccional y paralelo a la velocidad de la corriente (consecuencia según hemos dicho del efecto combinado de la deformación por colapso del vo-

lumen libre -viscosidad de compresión- y su recuperación elástica -esfuerzos normales- ) la interpretación de estos fenómenos se ha de hacer con los principios del transporte hidráulico de fluidos según los cuales (1) :

El flujo a través del conducto está motivado por la diferencia de presión ( $\Delta P$ ) aplicada a los extremos que, por tanto, es la fuerza motriz que produce este proceso de flujo.

La cantidad que fluye es el volumen ( $\Delta V$ ) de fluido transportado.

El flujo es el volumen que se desplaza en la unidad de tiempo ( $Q = V/t$ ).

La densidad de flujo es igual a la velocidad lineal local ( $v$ ) por ser:

$$\frac{Q}{A} = \frac{V}{t \cdot A} = \frac{1}{t} = v$$

Si el flujo es isotrópico (laminar), en estado estacionario y tiene lugar en un tubo de radio  $R$ , diámetro  $D$  y longitud  $l$ , esta densidad de flujo o velocidad local ( $v$ ) está regida por la ley de Poiseuille:

$$v = - \frac{\Delta P \cdot R^2}{8 \cdot \Delta l \cdot \eta}$$

y por tanto:

$$Q = v \cdot A = -\frac{\pi}{4} \cdot \frac{R^4}{2 \cdot \eta \cdot \Delta l} \cdot \Delta P$$

de donde resulta que la resistencia  $R_i$  (igual a la fuerza motriz/flujo) vale:

$$R_i = \frac{\Delta P}{Q} = \frac{8 \cdot \Delta l \cdot \eta}{\pi \cdot R^4}$$

La pseudo-velocidad de cizalla es:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} = -\frac{1}{\eta} \cdot \frac{R}{2} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta l} = \frac{\tau_w}{\eta}$$

El esfuerzo de cizalla en la pared vale:

$$\tau_w = \frac{R}{2} \cdot \left( \frac{dP}{dl} \right)$$

La velocidad de cizalla en la pared ( $\dot{\gamma}_w$ ) es según Rabinowitsch (con  $n$  = índice de flujo que hemos visto en páginas anteriores) :

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

La conductividad es igual a la densidad de flujo/gradiente de potencial, es decir:

$$\sigma = \frac{Q/\pi R^2}{\Delta P/\Delta l} = \frac{D^2}{32 \cdot \eta}$$

La capacidad es el cambio de volumen necesario para elevar la presión una unidad:

$$J = \frac{\Delta V}{\Delta P} = \frac{\text{peso/densidad}}{\text{fuerza/area}} = \frac{A}{\rho}$$

y es lineal en tanto que el área trasversal  $A$  sea uniforme (situación que no se cumple en la

región de entrada según veremos).

La capacidad específica vale  $C_e = \frac{J}{V} = B =$  compresibilidad.

Como el volumen del sistema ( $\Delta V$ ) está variando (debido a la deformación y colapso del volumen libre seguida de recuperación elástica) también - lo hace el caudal  $Q$  y por tanto la presión ( $P$ ), según:  $Q = \frac{\Delta V}{\Delta t} = R_i \cdot \Delta P$  lo que hace que el sistema se comporte como si estuviera sometido a un sistema de fuerzas fluctuantes según muestra (7.) en la Figura 8-a para el polietileno de baja densidad y en la Figura 8-b para el copolímero de TFE/HFP, lo que viene a confirmar el hecho conocido de que un flujo laminar puede producir por sí mismo un campo de cizalla alternante cuya frecuencia de cizalla crece con la velocidad de cizalla, con la correspondiente disminución de la viscosidad dinámica.

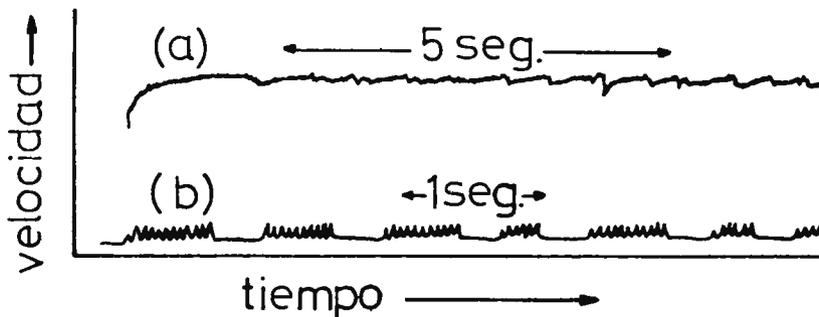


Fig. 8. Variaciones de la velocidad durante el flujo de los polímeros.

La conclusión inmediata que se deduce de la observación de las Figuras 8-a y 8-b es pues que el sistema se encuentra en un estado estacionario dinámico que alcanza el polímero adquiriendo cierta cantidad de presión (que así deja de estar disponible para impulsar la corriente) de valor:

$$\Delta P = \Delta P_0 \cdot e^{-t/\tau_R} = \Delta P_0 \cdot e^{-t/(\eta/G)}$$

de manera que el flujo decae exponencialmente hasta un 37% ( $= e^{-1}$ ) de su valor inicial en un tiempo de relajación  $\tau_R = \frac{\eta}{G}$  que es proporcional al cuadrado de la dimensión lineal en que tiene lugar el flujo.

Si el flujo es alternante  $Q = \frac{\Delta P}{\eta} = Q_0 \cdot e^{i\omega t}$  esta variación puede continuar indefinidamente sin llegar a hacerse infinita porque la capacidad de fluencia en compresión  $B(t)$  actúa como si fuera una viscosidad de compresión imaginaria (8) de valor  $i \cdot \eta_V = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot B}$  en serie con la viscosidad de cizalla ordinaria real ( $\eta$ ) dando lugar a una viscosidad dinámica compleja efectiva ( $\eta^*$ ) de valor :

$$\eta^* = \eta + \frac{1}{i \omega B} = \eta + i \cdot \eta_V$$

Como en estos procesos de flujo de los polímeros los componentes de compresión y de cizalla están acoplados para dar lugar a las características finales de tracción, el flujo del proceso de compresión  $Q_1 = \frac{\Delta P_1}{\eta_v}$  depende no solo de su cambio de presión  $\Delta P_1$  sino también del cambio de presión  $\Delta P_2$  del proceso de cizalla --  $Q_2 = \frac{\Delta P_2}{\eta}$ , por lo que los flujos se han de describir de la siguiente manera:

$$Q_1 = B_{11} \cdot (\Delta P)_1 + J_{12} \cdot (\Delta P)_2$$

$$Q_2 = B_{21} \cdot (\Delta P)_1 + J_{22} \cdot (\Delta P)_2$$

siendo  $B_{21}$  y  $J_{12}$  los coeficientes cruzados o de arrastre; la capacidad de fluencia  $J_{12} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_2$  = variación del volumen de fluido por unidad de cambio de presión debida a los esfuerzos normales ( $\tau_{11} - \tau_{22}$ ), afecta a los cambios de volumen que tengan lugar en el sistema añadiendo un nuevo término de viscosidad elástica imaginaria - ( $i \cdot \eta_N = iw\theta$ ) proporcional a la velocidad de cambio de volumen, de manera que la viscosidad dinámica compleja ( $\eta^*$ ) es en realidad la suma de tres viscosidades:

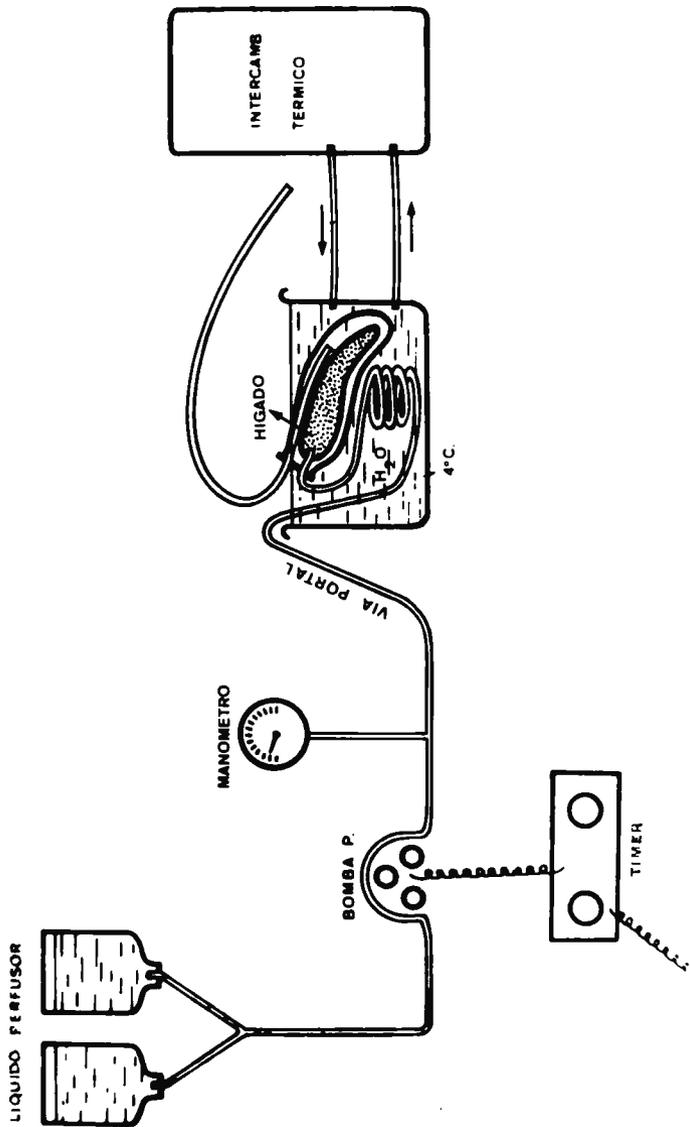
$$\eta_{12}^* = \eta_{12} + i\eta_{V12} + i\eta_{N12} = \eta_{12} + i\eta_{E12}$$

y esta compuesta en definitiva por los términos penúltimo y último de la ecuación de Navier - Stokes, es decir, por una viscosidad real de cizalla  $\eta$  que siempre es positiva y una viscosidad imaginaria de tracción

$$\eta_E = \frac{1}{wB} + w\theta = \eta_V + \eta_N$$

que puede ser positiva o negativa según que dominen los componentes elásticos ( $iw\theta$ ) o los viscosos ( $\frac{1}{iwB}$ ).

Al aplicar una deformación a estos sistemas, si  $\eta$  es pequeña se produce una vibración del mismo que puede amortiguarse hasta desaparecer -- (sistema estable) o crecer sin límite (sistema inestable) según sea el valor de la relación  $\frac{\eta}{\eta_E}$  (cuanto mayor más estable es el sistema). Es decir, al iniciarse súbitamente el flujo de los sistemas macromoleculares (4) a velocidad de deformación constante  $\dot{\gamma}_{21}$  (Figura 9), si  $\dot{\gamma}_{21}$  es pequeña la conducta es newtoniana y produce un crecimiento monotonico del esfuerzo con el tiempo hasta alcanzar el valor asintotico  $\tau_{21} = \eta \cdot \dot{\gamma}_{21}$ , mientras que si  $\dot{\gamma}_{21}$  es suficientemente grande y está en la región no-newtoniana se produce un crecimiento excesivo del esfuerzo seguido de una disminución excesiva del mismo y a veces una especie de oscilación.





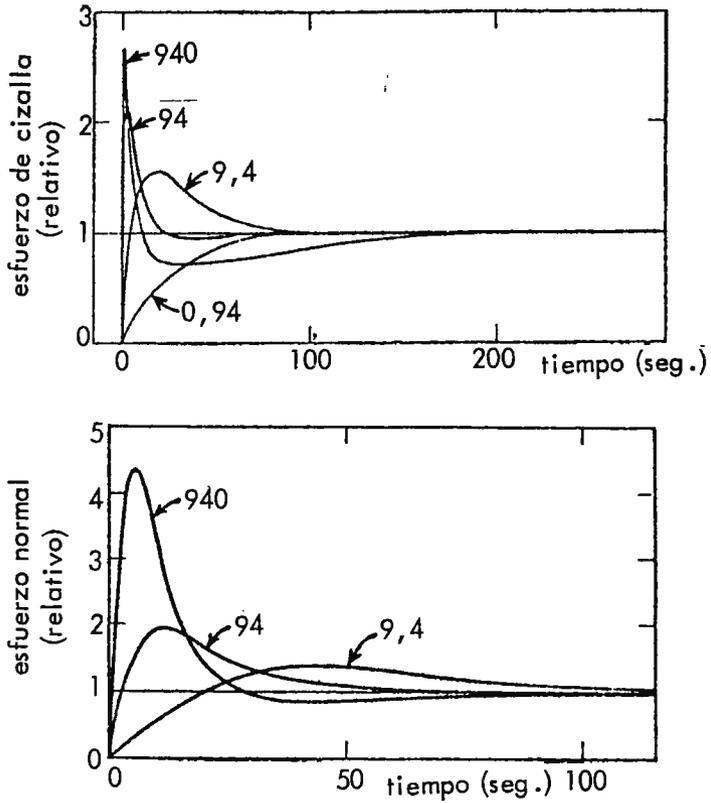


Fig. 9. Esfuerzos de cizalla y esfuerzos normales, a las velocidades de cizalla indicadas, de una disolución al 2% de poliisobutileno a 278°K.

La consecuencia, de la mayor trascendencia práctica, de estos fenómenos de crecimiento y desvanecimiento no lineal del esfuerzo, es que dan lugar a una asimetría congénita, que a su vez es causa de que el extrudado empiece a rotar tomando la forma helicoidal (vease por ejemplo la Figura 10) (1), debido a una especie de "palpitar" rotacional producido por el alargamiento y acortamiento periódico de los ejes del ovillo macromolecular a la vez que gira.

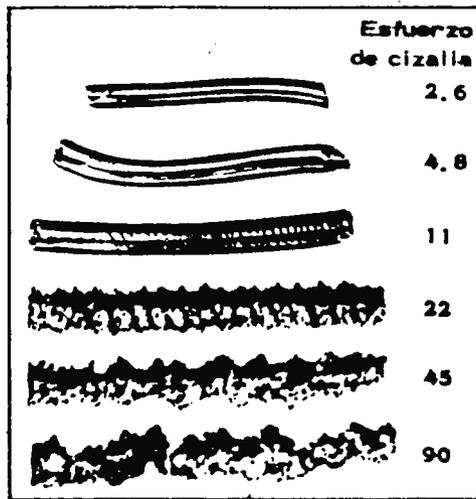


Fig. 10. Efecto del esfuerzo de cizalla sobre el flujo de los polímeros.

## 7. Región de entrada y flujo fluctuante

El tiempo necesario para alcanzar cada uno de los posibles estados estacionarios responsables de esta conducta ( $\tau_R = \eta \cdot J = \frac{\eta}{G}$ ) es pues, no solo función de la viscosidad ( $\eta$ ), sino también de la capacidad de fluencia ( $J$ ), que vimos tiene a su vez por valor  $J = \frac{A}{\rho} = V \cdot A$ , es decir, es proporcional al volumen  $V$  de la zona considerada del aparato. En el caso de que haya cambios de area trasversal  $A$  (es lo que sucede en la zona 3 de entrada al tubo) las capacidades  $J$  no son lineales, es decir, no son independientes de la diferencia de presión alcanzada.

Al aplicar una diferencia de presión alterna ( $\Delta P = \Delta P_o \cdot \sin \omega t$ ) a esta capacidad  $J$  no lineal, se produce un cambio de volumen de valor medio igual a:

$$\bar{V} = \frac{1}{2} (\Delta P)^2 \cdot \frac{d(A/\rho)}{dP}$$

y es positivo cuando la relación  $\frac{A}{\rho}$  crece al crecer la presión  $\Delta P$  y negativo cuando  $\frac{A}{\rho}$  disminuye al aumentar  $\Delta P$ . En otras palabras, la aplicación de una variación alternante de presión a un extremo del tubo produce un flujo neto de volumen de fluido en una dirección aun cuando la diferencia de presión a través del tubo sea cero,

siendo este flujo rectificado de valor proporcional al cuadrado de la magnitud de la presión alternante aplicada.

En el caso del polietileno de baja densidad se ha observado que cada inestabilidad (fluctuación del esfuerzo o de la velocidad de cizalla) procude un 10-20% de aumento de la velocidad de flujo.

A este flujo fluctuante, también denominado "olas" (7) y que corresponde al representado en la Figura 8-a, está originado por tanto por el flujo variable, asimétrico axialmente e irregular a la entrada del capilar (en particular si la distribución de pesos moleculares es ancha o hay presentes ramificaciones largas) que hacen que el extrudado que sale del capilar tenga una forma irregular producida por la recuperación - elástica de las deformaciones y que en si son una reproducción parcial de las irregularidades del flujo a la entrada del capilar. La máxima orientación molecular tiene lugar a la entrada del capilar por lo que allí la deformación elás tica es máxima y por tanto los efectos de la - inestabilidad son más severos. A medida que la masa fundida se va alejando hacia el interior del capilar, disminuye la deformación elástica y por tanto también el hinchamiento y la ondu-

lación del extrudado que emerge del capilar. A mayores esfuerzos se produce siempre mayor -- irregularidad superficial del extrudado y la inestabilidad varía tanto con el esfuerzo como la velocidad de cizalla. En el mismo momento que se alcanza el esfuerzo crítico que da lugar al flujo irregular a la entrada, se inicia un ligero efecto de deslizamiento (resbalamiento) dentro del capilar.

Estos efectos de entrada se suelen incluir en los cálculos mediante la corrección de -- Bagley (ver Figura 2 anterior) que consiste -- en representar gráficamente la presión frente a la relación  $\frac{L}{R}$  (longitud/radio), para obtener una recta  $\frac{L}{R}$  que extrapolada hasta  $P=0$  -- proporciona la corrección  $N$ , que permite conocer el esfuerzo de cizalla real en la pared -- ( $\tau_w$ ) según la ecuación:

$$\tau_w = \frac{R}{2} \cdot P_s = \frac{R}{2} \cdot \left( \frac{P}{L+N.R} \right)$$

## 8. Efecto de la pared y flujo ondulante

Durante el flujo del polímero fundido por el tubo, la pared se comporta como una superficie de discontinuidad, compuesta por tres zonas bien definidas (suponiendo que el flujo es laminar, ya que en otro caso estarían presentes también las regiones de flujo tampon y de flujo turbulento): la fase sólida, la capa laminar de fluido adherido al sólido y la masa de fluido en flujo laminar ordinario en el centro del tubo.

El paso de las moléculas desde esta zona de flujo ordinario a la película laminar (que es donde se ofrece la mayor parte de la resistencia al flujo y a la vez tiene lugar el cambio abrupto de soporte del flujo desde el del fluido al del sólido) se produce por medio de un cambio de la distribución tridimensional - característica de las macromoléculas sin perturbar, debido a que la distribución de las orientaciones moleculares permitidas cerca de la pared están restringidas por la presencia de la pared misma, lo que produce el correspondiente cambio de área de la interfase y almacenamiento de energía superficial, de manera que la superficie actúa como una capacidad de flujo ca

racterizada por su correspondiente coeficiente cruzado  $J_{12}$ .

Ello equivale a decir que la interfase introduce una dirección preferida en lo que en si es una sustancia isotrópica, por lo que la velocidad de cizalla cerca de la interfase rígida que es la pared, no es función solo del esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ), sino que hay que añadirle una cierta cantidad adicional, que depende de la distancia  $y$  normal desde dicho punto a la pared, de valor  $0 < y < \delta$ , siendo  $\delta$  una distancia pequeña de dimensiones moleculares ca si siempre que se suele denominar espesor de la película:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = f(\tau) - g(\tau, y)$$

siendo  $g(\tau, y) = 0$  cuando  $y > \delta$ .

La velocidad respecto de la pared en un punto justamente fuera de la región de flujo anormal vale entonces:

$$v = f(\tau) y + \int_0^{\delta} g(\tau, y) \cdot dy$$

es decir:  $v - s(\tau) = \dot{\gamma} \cdot y$  siendo:  $s(\tau) = \int_0^{\delta} g(\tau, y) dy$

y en definitiva resulta, pues, que existe una velocidad efectiva de deslizamiento en la pared  $\underline{s}$  (que depende del esfuerzo local  $\tau$ ) que si es muy diferente de cero tiene siempre el mismo signo que tenga  $y$  cerca de la pared.

Este proceso de deslizamiento en la pared está regido por la viscosidad de superficie ( $\eta_s$ ), que es la propiedad de ejercer un acrecentamiento de las fuerzas de fricción sobre sustancias bidimensionales (películas superficiales) en movimiento sobre la superficie de un sustrato y esta medida por la diferencia de tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) producida por un gradiente de velocidad unidad sobre la superficie (por lo que tiene por unidades  $m/t$  en lugar de las  $m/l.t$  de la viscosidad de cizalla corriente).

$$\eta_s = \frac{-\Delta\sigma}{\text{grad.v}}$$

Esta viscosidad de superficie es una propiedad de naturaleza compleja lo mismo que la viscosidad ordinaria: aún sobre superficies isotrópicas cabe anticipar la presencia de dos componentes, que corresponden a los componentes de cizalla y de volumen de los sistemas tridimensionales, a las que por analogía con ellos se suele denominar viscosidad superficial de cizalla y viscosidad de area respectivamente, siendo la de cizalla consecuencia de la resistencia de la película al movimiento de cizalla y la de area la resistencia a compresiones y expansiones alternadas.

La viscosidad tridimensional o de volumen se distingue de la viscosidad bidimensional o de area en que, en una sustancia tridimensional el volumen específico no puede continuar variando indefinidamente sin ruptura, de manera que - la viscosidad de volumen suele estar, según hemos visto, asociada solo a cambios transientes, mientras que en una fase superficial el area - puede estar variando, por intercambio de la materia de la película con la fase global y, si esta es suficientemente grande, el area específica de la fase superficial puede continuar modificandose casi indefinidamente.

El deslizamiento en la pared es, pues, una especie de fenómeno de convección natural: por efecto de la mayor energía almacenada en la - interfase (tensión superficial) hay un cambio de densidad (de la conformación tridimensional a la bidimensional) que produce un mayor movimiento (deslizamiento) en la dirección perpendicular a la dirección del gradiente de velocidad, es decir, en la dirección de la corriente del fluido.

Todo es causa de un flujo oscilante (también denominado "ondas", ver Figura 8-b) en el que (siempre que los esfuerzos sean mayores que los

correspondientes a la iniciación de la oscilación) el extrudado que sale del capilar tiene una superficie lisa y varía solo con la velocidad de cizalla -y no con la cantidad de - cizalla- señal inequívoca de que la inestabilidad se inicia dentro del capilar (particularmente si la distribución de pesos moleculares es relativamente estrecha) y en especial cerca y a lo largo de toda la pared del capilar, sirviendo a la vez de mecanismo iniciador de un - macrodeslizamiento de gran velocidad, que no va acompañado de la correspondiente relajación (ceder) a la entrada del capilar. Una vez que esto se ha iniciado, es posible que a la entrada del capilar se produzcan efectos similares a los producidos por el flujo fluctuante (olas) que hemos visto en el apartado 7) anterior.

## 9. Conclusión

De cuanto precede se deduce que durante el flujo de los polímeros fundidos por encima de cierta velocidad de cizalla crítica, se producen dos tipos de inestabilidad del flujo: el flujo fluctuante (olas) y el flujo oscilante (ondas), que tienen el mismo mecanismo molecular y, como característica común, la de iniciarse en la zona donde la deformación elástica es máxima, - zona que no suele estar localizada en el mismo lugar del sistema: el primero (olas) lo hace a la entrada del capilar y el segundo (ondas) dentro del capilar.

Este mecanismo molecular único que produce ambas clases de inestabilidad del flujo de los polímeros a velocidades de cizalla suficientemente elevadas, consiste según hemos dicho, en una deformación de compresión seguida de una - recuperación elástica, fenómeno que se repite - de manera periódica y cuya expresión analítica requiere conocer la cinemática del flujo hidrálico y las ecuaciones reológicas de estado o -- ecuaciones de constitución, de las que las disponibles hasta la fecha precisan todavía ser - perfeccionadas, por lo que la formulación matemática cuantitativa de los fenómenos moleculares que tiene lugar durante el proceso de flujo de

los polímeros ha sido bastante esquemática hasta la fecha.

## 10. Bibliografía

- 1) Alemán, Ingeniería de la Producción y Transformación de Polímeros. Ed. IPC. (Madrid, 1975).
- 2) Groot y Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics, North-Holland (1962).
- 3) Vinogradov, J. Polym. Sc. A-2 (4) 135-154 (1966).
- 4) Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley (1969).
- 5) Aharoni, J. App.Polym.Sc. 17, 1507 (1973).
- 6) Ballman, Rheol. Acta, 4 (2) 137-140 (1965).
- 7) Tordella en Rheology (Eirich Ed.), Interscience (1968).
- 8) Alemán, Anuario de Rev. Plást. Mod. (1976)  
En prensa.

Madrid, Mayo. 1976



**FUNDACION JUAN MARCH**  
**SERIE UNIVERSITARIA**

**Libros Publicados:**

- 1.— Semántica del lenguaje religioso / A. Fierro*
- 2.— Calculador en una operación de rectificación discontinua / A. Mulet*
- 3.— Skarns en el batolito de Santa Olalla / F. Velasco*
- 4.— Combustión de compuestos oxigenados / J. M. Santiuste*
- 5.— Películas ferromagnéticas a baja temperatura / José Luis Vicent López*



