



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA MECÁNICA – TERMOFLUIDOS

REOLOGÍA DE FLUIDOS COMPLEJOS.  
FLUJO CORTANTE OSCILATORIO DE LARGA AMPLITUD ACOPLADO CON  
MODELOS CINÉTICOS.

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
M. en C. Aldo Gómez López

TUTORES PRINCIPALES:  
Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos,  
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM  
Dr. René Osvaldo Vargas Aguilar,  
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME Azcapotzalco, IPN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Gabriel Ascanio Gasca  
Secretario: Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo  
1<sup>er.</sup> Vocal: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos  
2<sup>do.</sup> Vocal: Dr. Octavio Manero Brito  
3<sup>er.</sup> Vocal: Dr. René Osvaldo Vargas Aguilar

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Ciudad de México, México.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

---

**FIRMA**

*(Segunda hoja)*

*A mis padres, César y Ana, de quienes he aprendido que la felicidad no es una meta a la cual aspirar, es en realidad el resultado de las decisiones que tomamos en nuestra vida.*

*A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, por la formación que me han dado.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca asignada durante mis estudios. Sin duda este proyecto sería absolutamente imposible sin este apoyo.*

*A mis padres por su apoyo y amor incondicional.  
Es por ustedes que estoy aquí.*

*A mis asesores y maestros , especialmente los doctores Enrique y René. Su atenta e inagotable atención en este proyecto, bajo todas las circunstancias, me permitió avanzar hasta el final.*

*Al profesor Tim Phillips de la Universidad de Cardiff, Reino Unido. Sus consejos y apoyo para mostrarme otra forma de pensar trabajar y ver el mundo fueron fundamentales para la culminación de este proyecto.*

*A mis hermanos que me recordaron continuamente con su ejemplo y acompañamiento el porqué de este proyecto.*

*A Aldo, Ricardo, Marcos, Abraham, Alejandro, Isaac y Jorge mis amigos.  
Me apoyaron con risas, consejos y buenos momentos durante todo este proyecto.*

*A Bárbara y George que me abrieron las puertas de su casa y su amistad del otro lado del mundo.*

*A Hassan, Alvaro y Berna amigos en otro continente que me levantaron los ánimos, me mostraron sus culturas y extendieron su amistad.*

*A Blanca, quien estuvo conmigo la mayor parte de este camino y vivió más cerca que nadie las dificultades para realizar este proyecto.*

*Es gracias a todos ustedes que es posible el presente trabajo.  
En verdad, gracias.*

Dentro de su ensayo *Beantwortung der Frage: Was ist Aufklärung?* (Respuesta a la pregunta: ¿Qué es Ilustración?, en español) el filósofo prusiano Immanuel Kant escribía **Sapere Aude** (atrévete a saber) como un llamado a la sociedad de atreverse a tener autonomía de pensamiento, cosa que sería imposible sin valor. Pero es inevitable la pregunta: ¿cuál es la causa que obliga a un individuo a tener valentía en la búsqueda de conocimiento y pensamiento individual?

Cualquiera que se adentre al proceso de adquirir conocimiento podrá dar una respuesta a esta última pregunta, ya que el conocimiento surge como un parto en quien lo adquiere y como cualquier parto lleva un dolor para quien lo tiene. Es en calidad de esta realidad que el presente trabajo se ha acompañado con sus propios dolores de parto.

Dentro de los más de cuatro años que se han condensado en este texto se ha requerido valor para enfrentar y superar: depresiones constantes, innumerables ataques de ansiedad, conocer los límites de la propia ignorancia, hambre y austeridad, un constante síndrome del impostor, amistades y relaciones que se sacrifican y pierden, la soledad de enfrentar una tarea como la presente, la frustración de no ser capaz de escudriñar los secretos de la naturaleza, la incertidumbre por no saber si todas las horas invertidas tendrán algún valor futuro y una miríada de horas de desvelo.

Pero con todo esto el autor del presente texto se atreve a robar las de Michel Vaucuire y decir: **Non, je ne regrette rien.**

# Declaración de autenticidad

---

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

M. en C. Aldo Gómez López. México, Ciudad de México, 2019

# Abstract

---

This research work presents the mathematical modeling and numerical simulation to analyze the rheology of complex fluids under oscillatory conditions. The global model is developed through a coupling between the micro and macroscopic scales, where kinetic models are used (Hooke and FENE) that in turn interact to form different microstructures (transient network). In the equation of momentum, models from continuum mechanics are used to analyze their macroscopic response. For the numerical part, the technique used independently calculates the contribution of the microscopic part and is subsequently inserted in the macroscopic part as a source term. Different stochastic, statistics techniques and hybrid numerical methods are necessary to perform the numerical simulations efficiently, allowing to reproduce and predict the behavior in different flow conditions.

Under this model it was observed that the manifestation of non-linear behavior depends both on the flow conditions (such as the amplitude of oscillation) and the kinetic conditions, such as the maximum deformation length and the kinetic constants of formation and destruction, which confirms results observed in experiments.

# Resumen

---

Este trabajo de investigación presenta el modelado matemático y la simulación numérica para analizar la reología de fluidos complejos bajo condiciones oscilatorias. El modelo global se desarrolla a través de un acoplamiento entre las escalas micro y macroscópicas, donde se utilizan modelos cinéticos (Hooke y FENE) que a su vez interactúan para formar diferentes microestructuras (red transitoria). En la ecuación de cantidad de movimiento se utilizan modelos provenientes de mecánica del medio continuo para analizar su respuesta macroscópica. Respecto a la parte numérica, se usa una técnica que calcula de manera independiente la contribución de la parte microscópica y posteriormente se inserta en la parte macroscópica como un término fuente. Diferentes técnicas estocásticas, estadísticas y métodos numéricos híbridos son necesarios para poder realizar las simulaciones numéricas de manera eficiente, que permiten reproducir y predecir el comportamiento en diferentes condiciones de flujo.

Bajo este modelo se observó que la manifestación de comportamiento no lineal depende tanto de las condiciones de flujo (tal es el caso de la amplitud de oscilación) como las condiciones cinéticas, como la longitud máxima de deformación y las constantes cinéticas de formación y destrucción, lo que confirma resultados observados en experimentos.

# Nomenclatura

---

## Letras latinas

---

$b$	Extensión máxima de las mancuernas
$d$	Número de dimensiones espaciales del problema
$C_i$	Concentración del microestado $i$
<b>CL</b>	Curvas de Lissajous
De	Número de Deborah
<b>f</b>	Fuerza elástica
$Gn$	Número complejo para caracterización LAOS
$k_b$	Constante de Boltzmann
$k_i^A$	Constante cinética de formación de microestructuras
$k_i^B$	Constante cinética de destrucción de microestructuras
$l_i$	Fracción de deformación máxima del microestado $i$
<b>Q</b>	Vector de configuración de mancuernas
$Q_0$	Distancia máxima de deformación de la mancuerna
Re	Número de Reynolds
$t$	Tiempo
$T$	Temperatura
$u$	Componente de velocidad en dirección $x$
<b>v</b>	Vector velocidad
Wi	Número de Weissenberg
<b>x</b>	Vector posición

---

## Letras griegas

---

$\alpha_i$	Parámetro de deformación máxima
$\beta$	Coefficiente de viscosidades
$\gamma$	Tensor de deformación
$\gamma_0$	Deformación característica
$\gamma_{xy}$	Deformación cortante
$\dot{\gamma}$	Tensor de rapidez de deformación
$\dot{\gamma}_0$	Rapidez de deformación característica
$\dot{\gamma}_{xy}$	Rapidez de deformación cortante
$\varsigma$	Coefficiente de arrastre
$\eta$	Función viscosidad
$\eta_0$	Viscosidad a rapidez de deformación cero
$\eta_s$	Viscosidad del disolvente
$\eta_p$	Viscosidad del polímero
$\eta^*$	Viscosidad compleja
$\lambda$	Tiempo de relajación
$\nu_i$	Coefficiente viscoso para del microestado i
$\kappa$	Tensor rapidez de deformación transpuesto
$\rho$	Densidad
$\sigma$	Tensor de esfuerzo total
$\sigma_{xy}$	Componente del tensor de esfuerzo total cortante
$\sigma^s$	Tensor de esfuerzo del disolvente
$\sigma^p$	Tensor de esfuerzo del polímero
$\sigma_{xy}^p$	Componente cortante del tensor esfuerzo polimérico
$\tau_i$	Coefficiente de relajación del microestado i
$\Phi$	Proceso Wiener
$\psi$	Función de densidad de probabilidad
$\Psi^*$	Coefficiente de esfuerzos normales
$\omega$	Frecuencia de oscilación
$\omega_i$	Microestructura o microestado i

## Subíndices

$max$	Máximo
N	Espacio de funciones discretas
w	Pared

## Superíndices

0	Condición inicial
n	Nivel de tiempo
$n - 1$	Nivel de tiempo previo
$n + 1$	Nivel de tiempo nuevo

# Índice general

---

Índice de figuras	xv
Índice de tablas	xix
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Presentación . . . . .	1
1.2. Objetivos . . . . .	2
1.2.1. General . . . . .	2
1.2.2. Particulares . . . . .	2
1.3. Motivación . . . . .	2
1.4. Estructura de la tesis . . . . .	3
<b>2. Marco teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Descripción del problema . . . . .	5
2.2. Metodología . . . . .	5
2.3. Estado del arte . . . . .	6
2.3.1. Modelos multiescala y modelos cinéticos . . . . .	6
2.3.2. Redes transitorias . . . . .	10
2.3.3. SAOS y LAOS . . . . .	15
2.4. Ecuaciones de gobierno y adimensionalización . . . . .	18
<b>3. Métodos de Solución</b>	<b>23</b>
3.1. Esquema Predictor-Corrector . . . . .	24
3.2. Esquema Implícito . . . . .	26
<b>4. Resultados</b>	<b>29</b>
4.1. Validación . . . . .	29
4.2. Diluido . . . . .	31
4.2.1. Efecto de $\beta$ . . . . .	31
4.2.2. Efecto de longitud de mancuerna $b$ . . . . .	33
4.2.3. Efectos de $Wi$ . . . . .	35
4.2.4. Efectos de $De$ . . . . .	37
4.2.5. Efecto de la relación $Wi/De$ . . . . .	37

## ÍNDICE GENERAL

---

4.3. Semidiluido . . . . .	41
4.3.1. Cinética 1 vs cinética 2 . . . . .	42
4.3.2. Efecto de $\beta$ para un esquema de microestructuras . . . . .	44
4.3.3. Efecto de $b$ para un esquema de microestructuras . . . . .	47
4.3.4. Efecto de $W_i$ para un esquema de microestructuras . . . . .	49
4.3.5. Efecto de las constantes cinéticas $A$ y $B$ para un esquema de microestructuras . . . . .	51
<b>5. Conclusiones</b>	<b>77</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>79</b>

# Índice de figuras

---

2.1. Fluido complejo representado por una red de microestados confinado entre placas paralelas, la placa superior se mueve de manera oscilatoria y la placa inferior se mantiene fija. . . . .	5
2.2. Descripción de una mancuerna. . . . .	7
2.3. Arreglo aleatorio de distintas cadenas de moléculas y sus diferentes microestados básicos, Ferrer et al (30). . . . .	11
2.4. Esquema de comportamiento de $\sigma_{xy}$ , $G'$ y $G''$ en función de la amplitud de deformación en una prueba oscilatoria. . . . .	16
2.5. <b>CL</b> en su forma elástica, $\sigma_{xy}$ vs $\gamma$ , y viscosa, $\sigma_{xy}$ vs $\dot{\gamma}$ , para un fluido newtoniano (azul), un sólido de Hooke (rojo) y un fluido viscoelástico lineal (morado) . . . . .	17
3.1. Algoritmo de solución de sistema . . . . .	24
4.1. <b>CL</b> de $\sigma$ y $N_1$ vs $\gamma$ y $\dot{\gamma}$ para diferentes valores de $Wi/De$ , con $b = 30$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ , $De = 1$ , $N_f = 1500$ y $\Delta t = 0.001$ . . . . .	30
4.2. Evolución de $\sigma_{xy}$ con distintos valores de $N_f$ , para un fluido tipo FENE diluido, con $Re = 0.001$ , $Wi = 1$ , $De = 1$ , $b = 50$ , y $\beta = \frac{1}{9}$ . La figura inserta muestra la evolución $\sigma_{xy}$ para un período largo. . . . .	30
4.3. Comparación de los modelos Oldroyd-B y Hooke para $Re = 1$ , $Wi = 1$ , $De = 0$ , $b = 500$ , $N_f = 1500$ , $\Delta t = 0.001$ and $\beta = \frac{1}{9}$ . a) evolución de $\mathbf{v}$ a lo alto del canal. b) evolution of $\sigma_{xy}$ para $y = 0.75$ (Insertada la evolución de $\sigma_{xy}$ a distintos valores $y$ ). . . . .	31
4.4. <b>CL</b> para $\sigma_{xy}$ vs a) $\gamma$ y b) $\dot{\gamma}$ , para $\beta = 0.9$ (negro) y $\beta = 0.01$ (rojo) con $Re = 0.001$ , $N_f = 1500$ , $b = 30$ , $De = 1$ and $Wi = 1$ . . . . .	32
4.5. <b>CL</b> para $\sigma_{xy}$ , $\sigma_{xy}^s$ , $\sigma_{xy}^p$ y $N_1$ en función de $\gamma$ para diferentes valores de $\beta$ , con $Re = 0.001$ , $N_f = 1500$ , $b = 30$ , $De = 1$ y $Wi = 1$ . . . . .	32
4.6. Curvas de Lissajous de $\sigma_{xy}$ , $\sigma_{xy}^s$ , $\sigma_{xy}^p$ y $N_1$ en función de $\dot{\gamma}$ , para diferentes valores de $\beta$ , con $Re = 0.001$ , $N_f = 1500$ , $b = 30$ , $De = 1$ y $Wi = 1$ . . . . .	33
4.7. Evolución de $\sigma_{xy}$ y $\gamma$ en función al tiempo para $Wi/De = 7$ y $b = 30$ , con $Re = 0.01$ , $\beta = 0.1$ , $De = 1$ , $N_f = 1500$ . . . . .	34
4.8. Evolución de $\sigma_{xy}$ en función del tiempo para diferentes valores de $Wi/De$ y $b$ , para $Re = 0.01$ , $\beta = 0.1$ , $De = 1$ , $N_f = 1500$ . . . . .	34

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

4.9. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ vs $\dot{\gamma}$ para diferentes $Wi/De$ y $b$ , con $Re = 0.01$ , $\beta = 0.1$ , $De = 1$ , $N_f = 1500$ . . . . .	35
4.10. <b>CL</b> de $N_1$ vs $\dot{\gamma}$ para diferentes $Wi/De$ y $b$ , con $Re = 0.01$ , $\beta = 0.1$ , $De = 1$ , $N_f = 1500$ . . . . .	36
4.11. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ y $N_1$ en función de $\gamma$ para diferentes $Wi = 1$ con $b = 30$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ , $N_f = 1500$ and $De = 1$ . . . . .	36
4.12. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ and $N_1$ en función de $\dot{\gamma}$ para diferentes $Wi$ con $b = 30$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ , $N_f = 1500$ y $De = 1$ . . . . .	37
4.13. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ y $N_1$ en función de $\gamma$ para diferentes $De$ , con $b = 30$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ , $N_f = 1500$ y $Wi = 1$ . . . . .	38
4.14. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ y $N_1$ en función de $\dot{\gamma}$ para diferentes $De$ , con $b = 30$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ , $N_f = 1000$ y $Wi = 1$ . . . . .	38
4.15. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ en función de $\gamma$ para diferentes relaciones $Wi/De$ y distintos valores de $De$ , con $b = 30$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	39
4.16. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ en función de $\dot{\gamma}$ para diferentes relaciones $Wi/De$ y distintos valores de $De$ , con $b = 30$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	40
4.17. <b>CL</b> de $N_1$ en función de $\dot{\gamma}$ para diferentes relaciones $Wi/De$ y distintos valores de $De$ , con $b = 30$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	41
4.18. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes $De$ y $Wi$ , con $b = 30$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	42
4.19. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes $Wi$ y $b$ , con $De = 0.5$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	43
4.20. <b>CL</b> de $N_1$ para diferentes $Wi$ y $b$ , con $De = 0.5$ , $\beta = 0.1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	44
4.21. Evolución de $\Psi_1$ y $\eta$ a diferentes $De$ y $Wi$ , con $b = 35$ , $\beta = 0.1$ y $Re = 0.001$ , $N_f = 1500$ . . . . .	45
4.22. Evolución de la concentración para la cinética 1 y la cinética 2 a diferentes coeficientes $A$ y $B$ , con $Wi/De = 5$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	46
4.23. <b>CL</b> de $\sigma$ vs $\dot{\gamma}$ , para la cinética 1 y la cinética 2 a diferentes coeficientes $A$ y $B$ , con $Wi/De = 5$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	47
4.24. Evolución de la concentración para diferentes $\beta$ , $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	48
4.25. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores $\beta$ con un estado inicial diluido, $De = 1$ , $Wi/De = 1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ , $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	49
4.26. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores $\beta$ , con un estado inicial saturado, $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ , $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	50
4.27. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores $\beta$ , con un estado inicial aleatorio, $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ , $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	51

4.28. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para $\beta = 0.01$ , para diferentes estados iniciales con $De = 1$ , $Wi/De = 1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ , $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	52
4.29. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores $\beta$ , con diferentes estados iniciales, $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	53
4.30. <b>CL</b> de $N_1$ para diferentes valores $\beta$ , con diferentes estados iniciales, $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	54
4.31. Evolución de la concentración para diferentes $b$ , con diferentes estados iniciales para $Wi/De = 5$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	55
4.32. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para $b = 40$ , con $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	56
4.33. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores de $b$ , con un estado inicial diluido, $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	57
4.34. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores de $b$ , con un estado inicial saturado, $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	58
4.35. Curvas de Lissajous de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores de $b$ , con un estado inicial aleatorio, $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	59
4.36. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes $b$ , con diferentes estados iniciales, $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	60
4.37. <b>CL</b> de $N_1$ para diferentes $b$ , con estados iniciales, $Wi/De = 1$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	61
4.38. Evolución de concentración para diferentes $Wi$ con $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	62
4.39. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores de $Wi$ , con un estado inicial diluido, $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , los coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , con $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	63
4.40. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores de $Wi$ , con un estado inicial saturado, $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , los coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	64
4.41. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes valores de $Wi$ , con un estado inicial aleatorio, $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , los coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	65
4.42. <b>CL</b> de $N_1$ para diferentes valores de $Wi$ , con un estado inicial diluido, $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , los coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	66

4.43. <b>CL</b> de $N_1$ para diferentes valores de $Wi$ , con un estado inicial saturado, $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , los coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	67
4.44. <b>CL</b> de $N_1$ para diferentes valores de $Wi$ , con un estado inicial aleatorio, $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , los coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	68
4.45. Evolución de concentración para diferentes relaciones de los coeficientes cinéticos $AvsB$ con $Wi = 7$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	69
4.46. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes relaciones de $AvsB$ , con un estado inicial diluido, $Wi = 7$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	70
4.47. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes relaciones de $AvsB$ con un estado inicial saturado, $Wi = 7$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	71
4.48. <b>CL</b> de $\sigma_{xy}$ para diferentes relaciones de $AvsB$ con un estado inicial aleatorio, $Wi = 7$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	72
4.49. <b>CL</b> de $N_1$ para diferentes relaciones de $AvsB$ , con un estado inicial diluido, $Wi = 7$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	73
4.50. <b>CL</b> de $N_1$ para diferentes relaciones de $AvsB$ con un estado inicial saturado, $Wi = 7$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	74
4.51. <b>CL</b> de $N_1$ para diferentes relaciones de $AvsB$ con un estado inicial aleatorio, $Wi = 7$ , $De = 1$ , $\beta = 0.1$ , $b = 50$ , coeficientes cinéticos $A = 1$ y $B = 1$ , $Re = 0.001$ y $N_f = 1500$ . . . . .	75

# Índice de tablas

---

2.1. Propiedades de los microestados . . . . .	12
2.2. Propiedades de las microestructuras . . . . .	14
2.3. Propiedades de los microestados . . . . .	20



# Introducción

---

## 1.1. Presentación

Algunos de los diferentes fluidos que se encuentran en la industria, la naturaleza o en la ciencia, es difícil clasificarlos como sólidos (elásticos) o como fluidos (newtonianos), ya que presentan una microestructura interna, los llamados *fluidos complejos*. Una primera definición es, aquella sustancia que se encuentra en un punto intermedio entre un sólido y un líquido, Larson (1), comúnmente presentan propiedades mecánicas que pueden variar entre la respuesta esperada para sólidos elásticos o líquidos viscosos. Estas propiedades dependen de la microestructura, algunos ejemplos son: coloides, emulsiones, espumas cristales líquidos, etc.

Para estos sistemas, la relación entre el esfuerzo y la deformación dependen de las condiciones de flujo, así como del historial de deformación, Deshpande et al (2). El analizar, caracterizar y predecir el comportamiento de estas propiedades es de gran interés para la ciencia. En particular para la reología, que estudia el flujo y la deformación de la materia.

El desarrollo de modelos o ecuaciones constitutivas para fluidos complejos, principalmente se basan en dos teorías; mecánica del medio continuo y teoría cinética. La mecánica de medio continuo desarrolla ecuaciones constitutivas que se derivan a partir de principios empíricos o microscópicos, Bird et al (3), éstas comúnmente son de carácter diferencial o integral y tienden a la no linealidad. La teoría cinética, por su parte, analiza la dinámica de fluidos a partir de una descripción molecular, comúnmente simplificada mediante el uso de análogos mecánicos para las interacciones que una molécula pueda experimentar, como son cadenas formadas por resortes y barras, Bird et al (4).

La nueva generación de modelos para fluidos complejos, requiere de diferentes herramientas numéricas, así como de recursos computacionales debido la naturaleza no lineal del sistema de ecuaciones. G. Owens y T. Phillips (5) resumen el desarrollo de las

## 1. INTRODUCCIÓN

---

técnicas y métodos numéricos para fluidos no newtonianos desde 1960. Muchas de estas técnicas requieren de mayores recursos computacionales, así enriquecer y mejorar los modelos para un mayor entendimiento de los fenómenos involucrados en las propiedades y el comportamiento de los fluidos.

### 1.2. Objetivos

#### 1.2.1. General

Realizar el modelado matemático y la simulación numérica para analizar la reología de fluidos complejos en condiciones oscilatorias de larga amplitud.

#### 1.2.2. Particulares

1. Desarrollar un modelo que considere la formación y destrucción de microestructuras utilizando una técnica multiescala.
2. Adimensionalizar las ecuaciones gobernantes para caracterizar los regímenes lineal y no lineal en condiciones de flujo oscilatorio.
3. Validar el modelo con resultados teóricos o experimentales publicados en la literatura especializada.
4. Analizar la evolución de todas las microestructuras presentes así como su contribución en el tensor de esfuerzos total.

### 1.3. Motivación

El estudiar fluidos complejos en el régimen no lineal es un reto experimental, numérico y teórico. Los modelos que se han utilizado, quedan limitados o bien las suposiciones que se emplean para facilitar su solución, generan resultados que se alejan de las evidencias experimentales. Estas últimas también están en espera por mejorar las técnicas de caracterización para un mejor entendimiento.

Este trabajo, propone una técnica multiescala para abordar el problema LAOS con fluidos complejos, involucrando las variables principales para así poder entender y explicar los procesos involucrados dependientes de las diferentes escalas características.

## 1.4. Estructura de la tesis

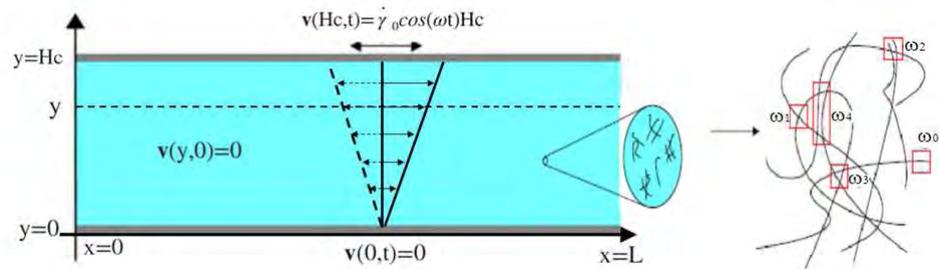
Este trabajo contiene 5 capítulos. El primero presenta el enfoque de este proyecto y su estructura. En el segundo, incluye el estado del arte enfocado en fluidos complejos bajo condiciones oscilatorias de corta y larga amplitud. El tercer capítulo muestra el desarrollo del modelo, las ecuaciones de trabajo, las condiciones de flujo, el algoritmo de solución, así como las herramientas numéricas utilizadas. En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones numéricas en diferentes escenarios de flujo, las conclusiones y trabajo futuro.



## Marco teórico

### 2.1. Descripción del problema

Se considera un fluido complejo confinado entre dos placas paralelas, de longitud  $L$  y ancho  $Hc$ , donde  $L \gg Hc$ . Cuando  $t > 0$  la placa superior se mueve de manera oscilatoria, mientras que la placa inferior se mantiene fija, Fig. 2.1. Las principales suposiciones son: el fluido es incompresible, flujo laminar, semidiluido de tal manera que permite la interacción de las cadenas poliméricas, las cuales están inmersas en un disolvente newtoniano. Se analiza la evolución del sistema desde el transitorio hasta alcanzar un estado permanente.



**Figura 2.1:** Fluido complejo representado por una red de microestados confinado entre placas paralelas, la placa superior se mueve de manera oscilatoria y la placa inferior se mantiene fija.

### 2.2. Metodología

Se seleccionó un modelo proveniente de teoría cinética que pudiera describir la relación entre la microestructura de un fluido polimérico y su comportamiento reológico,

evitando el uso de ecuaciones constitutivas provenientes de medio continuo. Se desarrolló un método que permite relacionar la microestructura de un fluido complejo con las condiciones de flujo, el modelo de redes transitorias. Se utilizó una técnica multiescala y el Método de Campos de Conformación Brownianos (BCFM por sus siglas en inglés), para acoplar la escala mesoscópica y la escala macroscópica. El modelo matemático permite ver la interacción entre las propiedades reológicas, la microestructura y las condiciones de flujo. Finalmente, la simulación computacional del problema utilizando técnicas numéricas semi-implícitas.

### 2.3. Estado del arte

Los primeros trabajos sobre fluidos no newtonianos se concentraron en la obtención de soluciones analíticas para problemas con ecuaciones constitutivas de tipo polinomial denominadas “fluidos de orden superior” (G. Owens y Phillips 5). Las soluciones obtenidas se limitaban a bajos número de Deborah y para flujos viscosimétricos (Walters 6), Bird et al 3 proporcionan una lista de las principales publicaciones. El desarrollo de las aproximaciones numéricas y los recursos computacionales, permitieron explorar el flujo de fluidos no newtonianos y complejos para altos números de De, que representa que tan no newtoniano es un fluido.

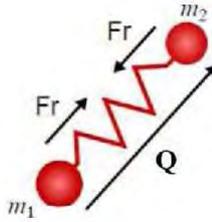
#### 2.3.1. Modelos multiescala y modelos cinéticos

La gran mayoría de las ecuaciones constitutivas se desarrollaban utilizando la perspectiva de la teoría del medio continuo; en 1978 Fixman (7) presentó los métodos necesarios para la simulación dinámica de cadenas poliméricas mediante ecuaciones diferenciales estocásticas. Los trabajos Petruccione y Biller (8,9) así como Yurun y Crochet (10) fueron los pioneros de los modelos micro-macro (multiescalas), que consideran a las cadenas de polímero como mancuernas con resortes y cuentas. Por otra parte Warner (11) propuso una relación para limitar la extensión de las mancuernas a través de la fuerza elástica, ahora conocido modelo elástico no lineal de extensión finita (FENE).

En 1997 Öttinger (12) presenta la técnica Cálculo de Fluidos No Newtonianos: Elemento Finito y Simulaciones Estocásticas (CONNFESSIT por sus siglas en inglés), que se basa en calcular de manera desacoplada la contribución del tensor de esfuerzos polimérico del tensor de esfuerzos total. Este tensor de esfuerzos polimérico se puede calcular a través de una ecuación constitutiva o a través de técnicas estocásticas. En el mismo año, Hulsen et al (13) desarrolló el método de simulación de campos de configuración brownianos (BCFM por sus siglas en inglés) para solventar algunos problemas del método CONNFESST, a este método se considera la segunda generación de las técnicas multiescala. En el 2003 Lozinski y Chauvière (14) presentan la simulación numérica en dos dimensiones para describir el comportamiento de un fluido polimérico,

encuentran la equivalencia entre la ecuación de Fokker-Planck y las ecuaciones diferenciales estocásticas. El uso de BCFM y del método de elemento espectral para describir el flujo de fluidos viscoelásticos lo presentan Phillips y Smith (15) y es utilizado por Vargas et al (16) para el flujo alrededor de objetos esféricos y cilíndricos. En el 2008 Anna y McKinley (17) predicen los resultados experimentales y el modelo FENE-P para soluciones diluidas.

Las cadenas de polímero se han modelado utilizando mancuernas tipo **FENE**, donde el vector  $\mathbf{Q}$  representa la configuración de la mancuerna, ver Fig.2.2. Las mancuernas experimentan tres fuerzas fundamentales: La fuerza de arrastre, generada por la interacción entre el disolvente y las mancuernas, la fuerza elástica generada por el resorte y la fuerza browniana que se produce por el bombardeo que experimentan las mancuernas a causa de las partículas que componen al disolvente, Bird et al (4).



**Figura 2.2:** Descripción de una mancuerna.

Es posible que las mancuernas experimenten otro tipo de fuerzas, campos eléctricos, magnéticos o electromagnéticos, pero en este trabajo no son consideradas. Bajo estas condiciones se puede utilizar la ecuación de Fokker-Plank, Lozinski y Chauvière (14), para determinar la densidad de probabilidad,  $\psi$ , de encontrar a la mancuerna entre  $\mathbf{Q}$  y  $d\mathbf{Q}$ , en función del vector posición,  $\mathbf{x}$ , y el tiempo,  $t$ , de la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \left\{ \left( \boldsymbol{\kappa}(t) \cdot \mathbf{Q} - \frac{2}{\varsigma} \mathbf{f} \right) \psi \right\} + \frac{2k_b T}{\varsigma} \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \psi, \quad (2.1)$$

donde  $\boldsymbol{\kappa}(t)$ ,  $\varsigma$ ,  $k_b$ ,  $T$  y  $\mathbf{f}$  representan a la matriz transpuesta de  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , el coeficiente de arrastre, la constante de Boltzmann, la temperatura y la fuerza elástica de la mancuerna, respectivamente. Para mancuernas de Hooke la fuerza elástica se define como:

$$\mathbf{f}(\mathbf{Q}) = H\mathbf{Q}, \quad (2.2)$$

donde  $H$  es la constante elástica del resorte. Esta aproximación lineal para la fuerza elástica funciona bien para campos de flujo que generan deformaciones pequeñas, donde se espera que la mancuerna se mantenga en una configuración cercana a la inicial (4, 18); se pueden encontrar para condiciones de flujo que produzcan mayores deformaciones resultados irreales para condiciones de mayor flujo, para superar este problema Warner (11) propuso la fuerza elástica con una deformación límite:

$$\mathbf{f}(\mathbf{Q}) = \frac{H\mathbf{Q}}{1 - \left(\frac{Q^2}{Q_0^2}\right)}, \quad (2.3)$$

donde  $Q^2 = \text{tr}(\mathbf{Q}\mathbf{Q})$  y  $Q_0$  es la extensión máxima a la que se puede deformar una mancuerna, esta regla de deformación se vuelve equivalente a la regla de Hooke para valores altos de  $Q_0$ .

No siempre es posible encontrar una solución para Ec. 2.1, especialmente en sistemas con muchas partículas, por lo que se requiere una transformación, la cual se logra al encontrar una equivalencia entre Ec. 2.1 y una Ecuación Diferencial Parcial Estocástica (SPDE por sus siglas en inglés, Lozinski y Chauvière (14), Öttinger et al 12, 19) de la forma

$$d\mathbf{Q}(t) = \left( \boldsymbol{\kappa}(t) \cdot \mathbf{Q} - \frac{2}{\varsigma} \mathbf{f}(\mathbf{Q}) \right) dt + \sqrt{\frac{4k_b T}{\varsigma}} d\boldsymbol{\Phi}(t), \quad (2.4)$$

en la Ec. 2.4, el término  $\boldsymbol{\Phi}(t)$  representa a un proceso Wiener.  $\boldsymbol{\Phi}(t)$ , es una función estocástica vectorial independiente del proceso principal, con un tiempo característico de  $\sqrt{t}$ . Es decir siguen una distribución Gaussiana con un promedio 0 y con covarianza  $\langle \boldsymbol{\Phi}(t)\boldsymbol{\Phi}(t') \rangle = \min(t, t')\mathbf{I}$ , donde  $\langle \cdot \rangle$  representa el promedio y la función  $\min(t, t')$  toma el valor mínimo entre  $t$  y  $t'$ . Las interacciones intermoleculares no están correlacionadas espacialmente y de la misma forma el proceso Wiener no se encuentra correlacionado en diferentes puntos, para más detalle ver Öttinger (19).

Es posible establecer una relación entre las características microscópicas medible del fluido y sus propiedades moleculares mediante las relaciones  $\lambda = \varsigma/4H$  y  $\eta_p = nk_b T \lambda$ , donde  $\lambda$ ,  $\eta_p$  y  $n$  representan el tiempo de relajación, la viscosidad polimérica y el número de cadenas por unidad de volumen, respectivamente. Con esto se hace evidente que las microestructuras se encuentran caracterizadas por dos parámetros básicos,  $\lambda$  y  $Q_0$ . Una vez obtenido el campo de vectores de configuración, es posible determinar  $\boldsymbol{\sigma}^P$  mediante la expresión de Kramers para el esfuerzo de mancuernas, Bird et al (4), Öttinger (12):

$$\boldsymbol{\sigma}^P = -nk_b T \mathbf{I} + n\mathbf{Q}\mathbf{f}(\mathbf{Q}), \quad (2.5)$$

que se puede expresar en como:

$$\boldsymbol{\sigma}^P = \frac{\eta_p}{\lambda} (-\mathbf{I} + \mathbf{Q}\mathbf{f}(\mathbf{Q})), \quad (2.6)$$

donde el símbolo  $\otimes$  denota producto exterior de dos vectores.

Para reducir la varianza, el método BCFM considera una relación en la deformación experimentada por grandes grupos de mancuernas cercanas, mediante la introducción de campos de conformación, Hulsén et al (13), Phillips y Smith (15) y Vargas et al (16). La idea de los campos de conformación se basa en suponer que el mismo grupo

inicial de mancuernas se utiliza en cada uno de los elementos en lugar de grupos independientes, con esto la misma secuencia de números aleatorios se utiliza para construir las trayectorias de varios grupos de mancuernas, esta correlación se ve reflejada en las fronteras de los elementos con historias de flujo muy similares.

Una considerable reducción de la varianza debe resultar a partir de la cancelación de fluctuaciones al calcular la divergencia del tensor de esfuerzos en la ecuación de balance de momentum, por lo que un grupo de  $N_f$  campos de conformación  $\mathbf{Q}_j(x, t)$ , donde  $j = 1, \dots, N_f$ , se introduce al sistema. Inicialmente los campos de conformación son especialmente uniformes y su valor es independientemente determinado a partir de la función de distribución de equilibrio del modelo de mancuernas. Con lo que la evolución del campo de conformaciones está gobernada por la SPDE:

$$d\mathbf{Q}_m(t) = \left( -\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{Q}_m + \boldsymbol{\kappa}(t) \cdot \mathbf{Q}_m - \frac{1}{2\lambda} \mathbf{f}(\mathbf{Q}_m) \right) dt + \sqrt{\frac{1}{\lambda}} d\Phi_m(t). \quad (2.7)$$

donde  $\mathbf{v}$  representa el vector velocidad. Esta ecuación es similar a Ec. 2.4, incluyendo la convección de los campos de conformación. Es importante notar que  $d\Phi_m(t)$  es función únicamente del tiempo, por lo que su valor es constante en todo el dominio, permitiendo así, que el gradiente de los campos de conformación sea bien definidos y suave.

En cada punto  $(x, t)$  un grupo de vectores de conformaciones se genera y experimenta la misma historia en términos cinemáticos, pero con diferentes procesos estocásticos. Los valores locales del tensor de esfuerzos extra  $\boldsymbol{\sigma}^p(x, t)$  se determinan a partir de ecuación de Kramers:

$$\boldsymbol{\sigma}^p(x, t) = \frac{\eta_p}{\lambda} \left( -\mathbf{I} + \frac{1}{N_f} \left( \lim_{N_f \rightarrow \infty} \sum_{m=1}^{N_f} \mathbf{Q}_m(x, t) \mathbf{Q}_m(x, t) \right) \right). \quad (2.8)$$

El fluido se encuentra inicialmente en reposo, por lo que en equilibrio, el tensor de esfuerzos extra debe ser cero. Cada componente de los campos de conformación inicial  $\mathbf{Q}_m(x, t_0)$  satisface una ley normal escalar espacial independiente con media cero y varianza de la unidad, por lo tanto:

$$\lim_{N_f \rightarrow \infty} \sum_{m=1}^{N_f} \mathbf{Q}_m(x, t) \mathbf{Q}_m(x, t) = \langle \mathbf{Q} \mathbf{Q} \rangle = \mathbf{I}, \quad (2.9)$$

para el estado inicial. En la práctica, se tiene que truncar la suma (Ec. 2.8) utilizando un número finito de campos de conformación. Para  $N_f$  suficientemente grande, el teorema del límite central cita que el error estadístico del esfuerzo extra es proporcional a  $1/\sqrt{N_f}$ , lo cual significa que la convergencia numérica hacia la solución libre de ruido es del orden de  $O(1/\sqrt{N_f})$ . Esto significa que la Ec. 2.7 se tiene que resolver muchas veces, típicamente para  $N_f = O(10^3)$ .

Para la Técnica o Aproximación Multiescala Micro-Macro (TAMMM por sus siglas en inglés) el fluido es considerado como una disolución de moléculas poliméricas en un disolvente newtoniano, aplicando modelos provenientes de teoría cinética para las moléculas y se resuelve mediante técnicas como la BCFM, mientras que se utiliza una aproximación de medio continuo para el disolvente. Descomponiendo el tensor de esfuerzos total,  $\boldsymbol{\sigma}$ , en dos contribuciones: del disolvente,  $\boldsymbol{\sigma}^s$  y del esfuerzo polimérico,  $\boldsymbol{\sigma}^p$ , de la forma  $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^s + \boldsymbol{\sigma}^p$  donde  $\boldsymbol{\sigma}^s = \eta_s \dot{\boldsymbol{\gamma}}$  y  $\eta_s$  representa la viscosidad del disolvente y  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  se define como:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \frac{1}{2} \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right), \quad (2.10)$$

### 2.3.2. Redes transitorias

Los modelos FENE consideran una extensión límite en la deformación, no considera interacciones con otras cadenas de polímero, este problema se puede tratar con el modelo de redes transitorias. El modelo de redes transitoria fue desarrollado inicialmente para polímeros altamente entramados por Green y Tobolsky (20) en 1946, que posteriormente sería mejorado por Lodge (21) y Yamamoto (22, 23, 24). En 1987 Varhopoulou y McHugh (25) desarrollaron un trabajo basado del modelo de Yamamoto pero introduciendo una expresión no gaussiana en la energía libre para la formación de segmentos.

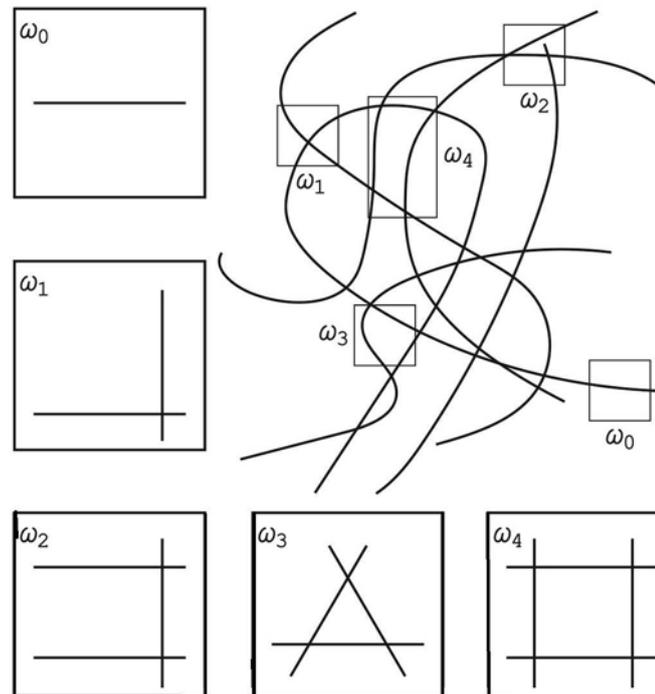
En 1992 Tanaka y Edwards (26, 27) proponen el uso de una cinética de formación y destrucción para una red transitoria, en 2005 Rincón et al (28) presentan un trabajo en el cual se define la formación de estados fundamentales dentro de una red que son caracterizados por el número de nodos involucrados, así como la cantidad de cadenas necesarias para su formación, cada uno de estos diferentes microestados se caracteriza por una deformación máxima dentro de la red, permite la formación y destrucción cinética de distintas microestructuras que depende de las condiciones de flujo, posteriormente se define una función para calcular la longitud máxima de deformación que depende de las concentraciones microestructurales en la red. En 2015 Manero et al (29) presentan una generalización del modelo de Rincón.

Finalmente en el 2017 Ferrer et al (30) proponen un algoritmo que utiliza el BCFM acoplado al modelo de red transitoria (Rincón et al 28), además de tener una función que determina la longitud máxima de deformación de las diferentes microestructuras presentes en el sistema. En el trabajo de Ferrer id. (30) no se asignan propiedades características a las diferentes microestructuras, lo que lo distingue del presente trabajo.

Cuando se analiza un sistema compuesto por cadenas de polímero es natural observar que estas no se encuentran aisladas unas de otras, si bien la aproximación BCFM ya supone que una sola mancuerna representa un conjunto grande de moléculas, también se asume que este conjunto es estable en el tiempo, lo que obliga a que la longitud máxima de deformación y su tiempo de relajación sean estables en el tiempo, todo esto

es estadísticamente cierto en un sistemas de baja concentración, al que denominamos diluido. Pero al incrementar la concentración es inevitable observar que el comportamiento se modifica.

Para poder modelar este cambio de comportamiento se parte de un entramado de cadenas de polímero puede ser definido por una serie de estados característicos, los que podemos denominar *microestados*, Rincón et al (28), Fig.2.3.



**Figura 2.3:** Arreglo aleatorio de distintas cadenas de moléculas y sus diferentes microestados básicos, Ferrer et al (30).

Estos microestados son definidos por el número de segmentos de cadena que le pertenecen, así como la cantidad de cruces que los forman, denominados nodos, Rincón et al (28). En un mismo arreglo de cadenas se pueden suponer distintas maneras para contar cuál es o no un microestado, por lo que se elige un microestado a partir de los estados más probables de encontrar que aportan información significativa al sistema. Ahora es posible identificar los distintos microestados,  $\omega_i$ , que constituyen un entramado de cadenas de polímero Ferrer et al (30), Manero et al (29), Rincón et al (28), como se muestra en la Tab. 2.1, donde  $i(= 0, 1, 2, 3, 4)$  define el microestado y  $l_i$  representa la fracción de máxima de deformación.

**Tabla 2.1:** Propiedades de los microestados

Microestado	Número de nodos	Número de segmentos	Número de cadenas	$l_i$
$\omega_0$	0	1	1	1
$\omega_1$	1	4	2	$\frac{1}{2}$
$\omega_2$	2	7	3	$\frac{3}{7}$
$\omega_3$	3	9	3	$\frac{1}{3}$
$\omega_4$	4	12	4	$\frac{1}{3}$

La formación y destrucción de los distintos microestados presentes dentro del sistema, se puede ver modificada por procesos como la energía accesible en el sistema para poder formar un nodo, la vibración de las cadenas o la disipación viscosa del sistema. Conociendo estas reglas de comportamiento se puede establecer un conjunto de ecuaciones cinéticas para la formación y destrucción de los microestados de la forma:

$$2\omega_0 \xrightleftharpoons[k_1^B \sigma : \dot{\gamma}]{k_1^A \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right)} \omega_1 \quad (2.11)$$

$$3\omega_1 \xrightleftharpoons[k_2^B \sigma : \dot{\gamma}]{k_2^A \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right)} 2\omega_2 \quad (2.12)$$

$$3\omega_1 + \omega_2 \xrightleftharpoons[k_3^B \sigma : \dot{\gamma}]{k_3^A \exp\left(-\frac{4E_0}{k_b T}\right)} 3\omega_3 \quad (2.13)$$

$$2\omega_2 + 2\omega_3 \xrightleftharpoons[k_4^B \sigma : \dot{\gamma}]{k_4^A \exp\left(-\frac{2E_0}{k_b T}\right)} 3\omega_4 \quad (2.14)$$

donde  $k_i^A$  y  $k_i^B$  son constantes de formación y destrucción de los distintos microestados y  $E_0$  es la energía necesaria para formar un nodo. Si consideramos que las constantes de formación o destrucción, para cada microestado, son directamente proporcionales al número de nodos formados. Entonces se proponen las constantes cinéticas de formación y destrucción  $k^A$  y  $k^B$ , respectivamente. Permitiendo así construir el sistema de ecuaciones:

$$\frac{dC_0}{dt} = k^B \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} (C_1) - k^A (C_0^2), \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} = & k^B \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} \left( -C_1 + C_2^2 + \frac{1}{4} C_3^3 \right) \\ & + k^A \left( C_0^2 - C_1^3 - \frac{1}{4} C_1^3 C_2 \right), \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} = & k^B \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} \left( \frac{1}{4} C_3^3 + \frac{1}{2} C_4^3 - C_2^2 \right) \\ & + k^A \left( C_1^3 - \frac{1}{4} C_1^3 C_2 - \frac{1}{2} C_2^2 C_3^2 \right), \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_3}{dt} = & k^B \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} \left( \frac{1}{2} C_4^3 - \frac{1}{4} C_3^3 \right) \\ & + k^A \left( \frac{1}{4} C_1^3 C_2 - \frac{1}{2} C_2^2 C_3^2 \right), \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = \frac{k^B}{2} \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} (-C_4^3) + \frac{k^A}{2} (C_2^2 C_3^2), \quad (2.19)$$

En este punto el trabajo presentado por Rincón et al (28) y Ferrer et al (30) toman una misma aproximación, la cual consiste en definir una función que determina una longitud máxima de deformación para toda una mancuerna que representa a todo los presentes microestados, de la forma:

$$l(t) = \frac{l'(t)}{L_p} = \frac{C_0 + 2C_1 + 3C_2 + 3C_3 + 4C_4}{C_0 + 4C_1 + 7C_2 + 9C_3 + 12C_4}, \quad (2.20)$$

y esta longitud  $l(t)$  es función de los distintos microestados y del tiempo. En el presente trabajo la aproximación es diferente. Se considera que el conjunto formado por los microestados  $\omega_i$  en una región del sistema, define una *microestructura*, la cual se comporta como una mancuerna con una longitud máxima de deformación, elasticidad y arrastre característicos, como se muestra en la Tab. 2.2.

Bajo esta aproximación el esfuerzo producido por cada microestructura se determina utilizando la ecuación de Kramers de la forma:

$$\boldsymbol{\sigma}_i = -C_i k_b T \mathbf{I} + C_i \langle \mathbf{Q}_i \otimes \mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i) \rangle, \quad (2.21)$$

que se puede reescribir como:

$$\boldsymbol{\sigma}_i = \frac{\eta_i}{\lambda_i} (-\mathbf{I} + \langle \mathbf{Q}_i \otimes \mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i) \rangle) \quad (2.22)$$

donde  $C_i$  es la concentración de las diferentes microestructuras,  $\eta_i$  representa a la viscosidad característica de cada microestructura y está dada como  $\eta_i = C_i k_b T \lambda_i$ , definiendo al esfuerzo polimérico como:

**Tabla 2.2:** Propiedades de las microestructuras

Microestructura	Número de nodos	Número de segmentos	Tiempo de relajación	$l_i$
$\omega_0$	0	1	$\lambda_0$	1
$\omega_1$	1	4	$\lambda_1$	$\frac{1}{2}$
$\omega_2$	2	7	$\lambda_2$	$\frac{3}{7}$
$\omega_3$	3	9	$\lambda_3$	$\frac{1}{3}$
$\omega_4$	4	12	$\lambda_4$	$\frac{1}{3}$

$$\sigma^p = \sum_{i=0}^n \sigma_i \quad (2.23)$$

### 2.3.3. SAOS y LAOS

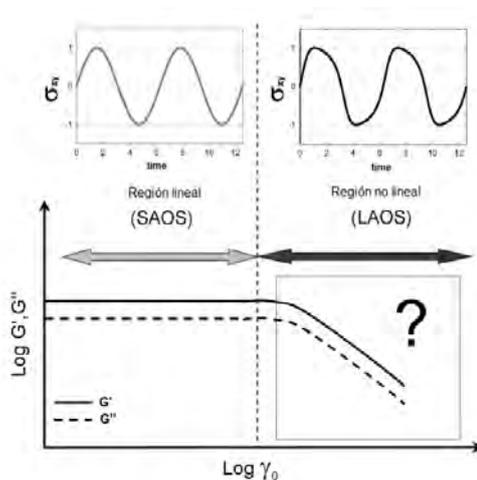
Las técnicas de caracterización reométricas han tenido avances teóricos como experimentales, tal es el caso de las prueba para flujo Cortante Oscilatorias de Larga Amplitud (LAOS por sus siglas en inglés) que a partir de la primera década del siglo XXI ha aumentado el interés dentro de la comunidad reológica. Las pruebas oscilatorias son casos clásicos de estudio para poder determinar las propiedades reológicas de una sustancia, esto se debe a que dentro de estas pruebas es posible explorar la fuerte dependencia del comportamiento de un fluido con su tiempo de relajación, Hyun et al (31).

En las pruebas oscilatorias clásicas, a las que podríamos denominar de “corta amplitud” (flujo Cortante Oscilatorio de Corta Amplitud o SAOS por sus siglas en inglés), se busca analizar el comportamiento del fluido a diferentes frecuencias de oscilación lo que permite caracterizar un fluido mediante el uso de funciones materiales, separando la respuesta puramente viscosa de la elástica en el material, (2, 6). Por desgracia para poder realizar estas pruebas las deformaciones realizadas al fluido solían ser pequeñas, esto con la intención que los módulos de pérdida y almacenamiento ( $G'$  y  $G''$ , respectivamente) dependieran únicamente de la frecuencia de oscilación y no de la rapidez de deformación, por desgracia en la mayoría de las aplicaciones en las cuales se utilizan fluidos viscoelásticos las deformaciones tienden a ser grandes, Hyun et al (31).

El principal problema con las pruebas LAOS se encuentra en la determinación de las funciones materiales, ya que al incrementar la amplitud de deformación se genera una dependencia en la rapidez de deformación, así como un comportamiento *no lineal* en la respuesta del esfuerzo, como lo mencionan Giacomini et. al. (32, 33, 34), ver Fig. 2.4. En 1984 Fan y Bird (35) hacen una aproximación mediante modelos cinéticos para el problema LAOS. En 1998 Oakley et al (36) muestra que existe una relación entre el comportamiento no lineal de un fluido viscoelástico y su composición molecular.

Algunas aproximaciones para LAOS, es el uso de series de Fourier, que como mencionan de Souza Mendes y Thompson (37), el significado físico a los armónicos fundamentales en estas series resulta un gran problema. Las curvas de Lissajous cobran especial importancia, el uso de estas permite estudiar la evolución del esfuerzo en función de la deformación o la rapidez de deformación. Es una herramienta para determinar el comportamiento lineal y no lineal, las pruebas LAOS permiten clasificar los fluidos complejos como mencionan Kyu Hyun y Lee (38), de Souza Mendes y Thompson (37).

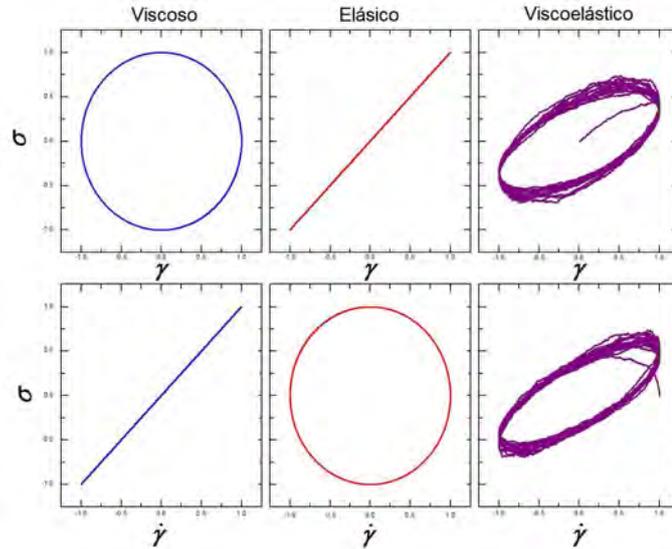
Para una revisión más profunda de LAOS ver Kornfield et. al. (39, 40), Reimers (41), Hyun et al (31) y Saengow et al (42). La mayoría de las aproximaciones para LAOS han partido desde la perspectiva del medio continuo (Fan y Bird 35, Bird et al 43, Schmalzer et al 44) los primeros en utilizar una aproximación cinética al problema, obteniendo soluciones para el esfuerzo cortante como para la primera diferencia de esfuerzos normales mediante el uso de series de Fourier.



**Figura 2.4:** Esquema de comportamiento de  $\sigma_{xy}$ ,  $G'$  y  $G''$  en función de la amplitud de deformación en una prueba oscilatoria.

Para describir el flujo oscilatorio se utilizarán las curvas de Lissajous (también conocidas como curvas de Lissajous-Bowditch, abreviadas como **CL**) que son extensivamente utilizadas para LAOS, como en los trabajos de Giacomini et al (34), Kyu Hyun y Lee (38), Saengow et al (42), Schmalzer et al (43, 44), de Souza Mendes y Thompson (37). Las **CL** son gráficos del esfuerzo instantáneo en función de  $\gamma$  (forma elástica) o en función de  $\dot{\gamma}$  (forma viscosa). Para los fluidos viscosos, la deformación y el esfuerzo tienen un desfase de  $\pi/2$ , lo que genera curvas de Lissajous perfectamente circulares para las curvas elásticas,  $\sigma$  vs  $\gamma$ , mientras que genera líneas rectas para las curvas viscosas,  $\sigma$  vs  $\dot{\gamma}$ , donde la pendiente de la recta es la viscosidad del fluido. Por su parte, para los sólidos elásticos el esfuerzo y la deformación están en fase, lo que genera líneas rectas para el caso elástico, donde la pendiente de la recta es el coeficiente elástico, produciendo circunferencias para el caso viscoso. Finalmente, cuando se trabaja con un fluido viscoelástico las curvas toman una forma que diverge tanto de la línea recta como de la circunferencia, para un caso de viscoelástico lineal, el esfuerzo y la deformación se encuentran desfasados por  $0 < \delta < \pi/2$ , produciendo curvas con formas elípticas, donde la excentricidad y la inclinación de la elipse están determinadas por la viscoelasticidad del material, Fig.2.5.

El comportamiento viscoelástico es no lineal, la forma de las **CL** presentan variaciones, como mencionan Hyun et al (31), de Souza Mendes y Thompson (37), esto resulta particularmente interesante para el estudio del flujo LAOS, ya que dentro de estas condiciones de flujo la respuesta del esfuerzo a la deformación es no lineal, aún cuando los fluidos presenten un comportamiento lineal en un flujo de corta amplitud. Para poder caracterizar estas formas no lineales, se han utilizado diferentes aproximaciones como



**Figura 2.5:** CL en su forma elástica,  $\sigma_{xy}$  vs  $\gamma$ , y viscosa,  $\sigma_{xy}$  vs  $\dot{\gamma}$ , para un fluido newtoniano (azul), un sólido de Hooke (rojo) y un fluido viscoelástico lineal (morado)

*Reología por Transformadas de Fourier* (FTR por sus siglas en inglés) y el método de *Descomposición de Esfuerzos* (SD por sus siglas en inglés). Estas técnicas buscan la descomposición de la respuesta del esfuerzo en términos de una serie, polinomios ortogonales o una serie de Fourier. El problema con estas técnicas es dar un significado físico a los distintos términos de la serie, ninguna de estas fue aplicada dentro del presente trabajo, una revisión de estos métodos se puede encontrar en los trabajos de Hyun et al (31), Saengow et al (42), de Souza Mendes y Thompson (37).

El flujo oscilatorio se caracteriza por una deformación cortante senosoidal de la forma  $\gamma_{xy} = \text{sen}(\omega t)$ , donde  $\omega$  es la frecuencia y  $\gamma_0$  es la amplitud de oscilación, con lo que podemos definir a la rapidez de deformación como  $\dot{\gamma}_{xy} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$ , la amplitud para la rapidez de deformación esta definida como  $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \omega$ . Para entender más acerca el comportamiento LAOS se introduce el tiempo de relajación de la siguiente forma:

$$\lambda \dot{\gamma}_{xy} = \lambda \dot{\gamma}_0 \cos\left(\omega \lambda \frac{t}{\lambda}\right) = \text{Wi} \cos\left(\text{De} \frac{t}{\lambda}\right), \quad (2.24)$$

donde Wi y De representa los números adimensionales de Weissenberg y Deborah, respectivamente. Definidos como  $\text{Wi} = \lambda \dot{\gamma}_0$  y  $\text{De} = \omega \lambda$ . Como sugieren Bird et al (43), Saengow et al (42), Schmalzeret al (44), la Ec. 2.24 para el problema LAOS un material viscoelástico debe ser expresado en términos de Wi y De, cambiar cualquiera de estos resulta en que el material se aleje de un comportamiento newtoniano.

## 2. MARCO TEÓRICO

---

Para entender esto con mayor claridad, se define al número complejo  $Gn = De + iWi$ , cuya magnitud es  $|Gn| = \sqrt{De^2 + Wi^2}$  y su ángulo se expresa como  $\hat{\phi} = \arctan(\frac{Wi}{De})$ . En estos términos es posible observar cómo modificar el  $\hat{\phi}$ , con  $|Gn|$  constante, es equivalente a cambiar las condiciones de flujo, o la amplitud de deformación, para un mismo material, esto se observa en la relación:

$$\frac{Wi}{De} = \frac{\lambda\dot{\gamma}_0}{\omega\lambda} = \frac{\gamma_0\omega}{\omega} = \gamma_0, \quad (2.25)$$

mientras que mantener fijo  $\hat{\phi}$  y variar  $|Gn|$  equivale a cambiar las propiedades del material para las mismas condiciones de flujo, cuanto mayor es el valor de  $|Gn|$ , mayor será  $\lambda$ . La relación  $Wi/De$  se vuelve especialmente valiosa, ya que nos da un parámetro para poder identificar la transición entre una condición SAOS y LAOS, si  $Wi/De < 1$  tenemos un flujo SAOS, para  $Wi/De > 1$  tenemos un caso LAOS y  $Wi/De = 1$  es un punto de transición, donde de acuerdo al material se puede manifestar (o no) un flujo LAOS.

### 2.4. Ecuaciones de gobierno y adimensionalización

El sistema está definido por las ecuaciones de conservación:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (2.26)$$

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \eta_s \nabla^2 \mathbf{v} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^P, \quad (2.27)$$

para la conservación de la masa y cantidad de movimiento, respectivamente. Donde  $\rho$  representa la densidad y  $D\mathbf{v}/Dt$  es la derivada material definida como  $D\mathbf{v}/Dt = \partial\mathbf{v}/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla\mathbf{v}$ . Mientras que el modelo microscópico se determina por:

$$d\mathbf{Q}_i(t) = \left( -\mathbf{v} \cdot \nabla\mathbf{Q}_i + \boldsymbol{\kappa}(t) \cdot \mathbf{Q}_i - \frac{1}{2\lambda_i} \mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i) \right) dt + \sqrt{\frac{1}{\lambda_i}} d\Phi_i(t), \quad (2.28)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^P = \sum_{i=0}^n \frac{\eta_i}{\lambda_i} (-\mathbf{I} + \langle \mathbf{Q}_i \otimes \mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i) \rangle), \quad (2.29)$$

$$\mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i) = \frac{H\mathbf{Q}_i}{1 - \left( \frac{Q_i}{l_i Q_0} \right)^2}, \quad (2.30)$$

para los vectores de conformación y el esfuerzo polimérico, mientras que la formación y destrucción de estructuras están definida por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dC_0}{dt} = k^B \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} (C_1) - k^A (C_0^2), \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} = & k^B \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} \left( -C_1 + C_2^2 + \frac{1}{4} C_3^3 \right) \\ & + k^A \left( C_0^2 - C_1^3 - \frac{1}{4} C_1^3 C_2 \right), \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} = & k^B \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} \left( \frac{1}{4} C_3^3 + \frac{1}{2} C_4^3 - C_2^2 \right) \\ & + k^A \left( C_1^3 - \frac{1}{4} C_1^3 C_2 - \frac{1}{2} C_2^2 C_3^2 \right), \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_3}{dt} = & k^B \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} \left( \frac{1}{2} C_4^3 - \frac{1}{4} C_3^3 \right) \\ & + k^A \left( \frac{1}{4} C_1^3 C_2 - \frac{1}{2} C_2^2 C_3^2 \right), \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = \frac{k^B}{2} \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} (-C_4^3) + \frac{k^A}{2} (C_2^2 C_3^2). \quad (2.35)$$

Se considera que el esfuerzo sólo es función del tiempo y de la dirección  $y$ , es decir  $\boldsymbol{\sigma}^p = \boldsymbol{\sigma}^p(y, t)$ , mientras que la velocidad únicamente tiene componente en la dirección  $x$ , que es función de  $t$  y  $y$ , es decir  $\mathbf{v} = (u, 0, 0)$  y  $u = u(y, t)$ . Para mantener un perfil lineal para la velocidad se considera que ésta es uniforme y definida como  $u = \dot{\gamma}_{xy} y$ , donde  $\dot{\gamma}_{xy} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$ . La condición inicial y de frontera, para nuestra velocidad, como:

$$u = 0 \quad \text{para } t \leq 0, \quad (2.36)$$

$$u = 0 \quad \text{en } y = 0, \quad (2.37)$$

$$u = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) Hc \quad \text{en } y = Hc. \quad (2.38)$$

Para poder adimensionalizar el sistema se utilizan como escalas características

$$\mathbf{x}^* = \frac{\mathbf{x}}{Hc}, \quad \mathbf{v}^* = \frac{\mathbf{v}}{\dot{\gamma}_0 Hc}, \quad t^* = \omega t, \quad \boldsymbol{\sigma}^* = \frac{\boldsymbol{\sigma}}{\eta_0 \dot{\gamma}_0}, \quad \dot{\boldsymbol{\gamma}}^* = \frac{\dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\dot{\gamma}_0}, \quad (2.39)$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad a baja rapidez de deformación o corte 0, la cual se determina como  $\eta_0 = \eta_s + \eta_p$  en estado inicial. Para las ecuaciones cinéticas los vectores  $\mathbf{Q}_i$  y  $\Phi_i$  se escalan con la longitud característica  $\sqrt{k_b T / H}$  y  $\sqrt{\frac{1}{\omega}}$ , respectivamente. Con lo que el sistema adimensional resultante es:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (2.40)$$

$$\frac{\text{Re De}}{\text{Wi}} \frac{\partial u^*}{\partial t^*} = \beta \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}} + \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}^{p*}}{\partial y^*}, \quad (2.41)$$

## 2. MARCO TEÓRICO

---

para la conservación de masa y cantidad de movimiento, respectivamente. Donde  $Re$  es el número de Reynolds,  $\beta$  es la relación de viscosidades, definida como  $\beta = \frac{\eta_s}{\eta_0}$ . Las ecuaciones cinéticas de forma adimensional están dadas como:

$$d\mathbf{Q}_i^* = \left( -\frac{Wi}{De} \mathbf{v}^* \cdot \nabla^* \mathbf{Q}_i^* + \frac{Wi}{De} \boldsymbol{\kappa}^* \cdot \mathbf{Q}_i^* - \frac{1}{2\tau_i De} \mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i^*) \right) dt^* + \sqrt{\frac{1}{\tau_i De}} d\mathbf{W}_i, \quad (2.42)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^{\text{P}^*} = \sum_{i=0}^n C_i \alpha_i \frac{\nu_i (1 - \beta)}{Wi} (\langle \mathbf{Q}_i^* \otimes \mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i^*) \rangle - \mathbf{I}), \quad (2.43)$$

$$\mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i^*) = \frac{\mathbf{Q}_i^*}{1 - \left( \frac{\mathbf{Q}_i^* \cdot \mathbf{Q}_i^*}{l_i^2 b} \right)}, \quad (2.44)$$

donde  $\mathbf{W}_i$  representa el proceso Wiener adimensional, el  $C_i$  es la concentración normalizada del microestado  $\omega_i$ . Los coeficientes deformación, relajación y viscosidad de cada microestado son  $l_i$ ,  $\tau_i$  y  $\nu_i$ , respectivamente. Estos coeficientes son parámetros físicos del sistema, para el presente trabajo sus valores se determinan por el número de cadenas y segmentos que forman cada microestado, así como su longitud característica como se indica en la Tab.2.3.

**Tabla 2.3:** Propiedades de los microestados

Microestado	$\nu_i$	$\tau_i$	$l_i$
$\omega_0$	$\frac{1}{2}$	1	1
$\omega_1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\omega_2$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{7}$
$\omega_3$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
$\omega_4$	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$

El coeficiente  $\alpha_i$  determina cómo la longitud de deformación máxima afecta el los esfuerzos, Lozinski et al (45), y está dado por la relación:

$$\alpha_i = \frac{l_i^2 b + d + 2}{l_i^2 b}, \quad (2.45)$$

donde  $d$  es el número de dimensiones espaciales del problema y  $b$  define la máxima deformación que puede experimentar una mancuerna en el sistema y está dado como  $b = HQ_0^2/k_b T$ . Las ecuaciones cinéticas para la formación y destrucción de estructuras para el sistema normalizado:

$$\frac{dC_0}{dt} = B \sigma^* : \dot{\gamma}^* (C_1) - A (C_0^2), \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} = B \sigma^* : \dot{\gamma}^* \left( -C_1 + C_2^2 + \frac{1}{4} C_3^3 \right) \\ + A \left( C_0^2 - C_1^3 - \frac{1}{4} C_1^3 C_2 \right), \end{aligned} \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} = B \sigma^* : \dot{\gamma}^* \left( \frac{1}{4} C_3^3 + \frac{1}{2} C_4^3 - C_2^2 \right) \\ + A \left( C_1^3 - \frac{1}{4} C_1^3 C_2 - \frac{1}{2} C_2^2 C_3^2 \right), \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_3}{dt} = B \sigma^* : \dot{\gamma}^* \left( \frac{1}{2} C_4^3 - \frac{1}{4} C_3^3 \right) \\ + A \left( \frac{1}{4} C_1^3 C_2 - \frac{1}{2} C_2^2 C_3^2 \right), \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = \frac{B}{2} \sigma^* : \dot{\gamma}^* (-C_4^3) + \frac{A}{2} (C_2^2 C_3^2), \quad (2.50)$$

donde los coeficientes cinéticos  $A$  y  $B$  determinan la velocidad de construcción y destrucción de los microestados dentro del sistema. Finalmente las condiciones de iniciales y de frontera para la velocidad en su forma adimensional son:

$$u^* = 0 \quad \text{para} \quad t^* \leq 0, \quad (2.51)$$

$$u^* = 0 \quad \text{en} \quad y^* = 0, \quad (2.52)$$

$$u^* = \cos(t^*) \quad \text{en} \quad y^* = 1. \quad (2.53)$$

A partir de este punto el símbolo  $*$  no se utilizará más, pero se da por entendido que las ecuaciones se trabajan de manera adimensional.



## Métodos de Solución

---

El sistema esta compuesto por PDE y SPDE acopladas, que se soluciona mediante el algoritmo de la Fig. 3.1. Para poder resolver el sistema se pasa de un espacio continuo  $\Omega$  a un espacio discreto  $\Omega_{i,j}$ , donde  $\Omega_{i,j}$  se encuentra formado por una red de puntos  $(i, j)$  tales que  $\sum_{(i,j)=(0,0)}^{(m_i,n_j)} \Omega_{i,j} = \Omega$ , con  $m_i = 10$  y  $n_j = 20$ , en este espacio  $\Omega_{i,j}$  cada variable tiene un valor definido dentro de ese punto para cada instante  $t$ , de la forma  $u(x, y) = u_{i,j}(x_i, y_j)$ . A su vez el tiempo pasa de un continuo  $\mathbb{T}$ , que va de  $0 < \mathbb{T} < t_{max}$  a un tiempo discreto  $\mathbb{T}_k$  tal que  $\sum_{k=0}^{k=nk} \mathbb{T}_k = \mathbb{T}$ , donde  $nk = \frac{t_{max}}{\Delta t}$ . Para el las simulaciones presentadas se define  $\Delta t = 0.001$  y  $t_{max} = 100$ .

Los valores en las fronteras de la malla se establecen por las condiciones de frontera, mientras que los valores dentro del campo se determinan mediante el cálculo numérico. Como ya se mencionó al utilizar una aproximación multiescala, el sistema se resolvió de manera desacoplada, utilizando un esquema implícito para las ecuaciones de conservación y un esquema semi-implícito para la parte cinética.

El sistema se discretizó utilizando el método de diferencias finitas, Anderson (46), donde todas las derivadas temporales fueron discretizadas hacia adelante en el tiempo, de la forma:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{u_{i,j}^{n+1} - u_{i,j}^n}{\Delta t}. \quad (3.1)$$

Para las derivadas espaciales de primer orden se utilizaron diferencias centradas de la forma:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\Delta x}, \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j-1}}{2\Delta y}, \quad (3.3)$$

para las derivadas de segundo orden de la forma:

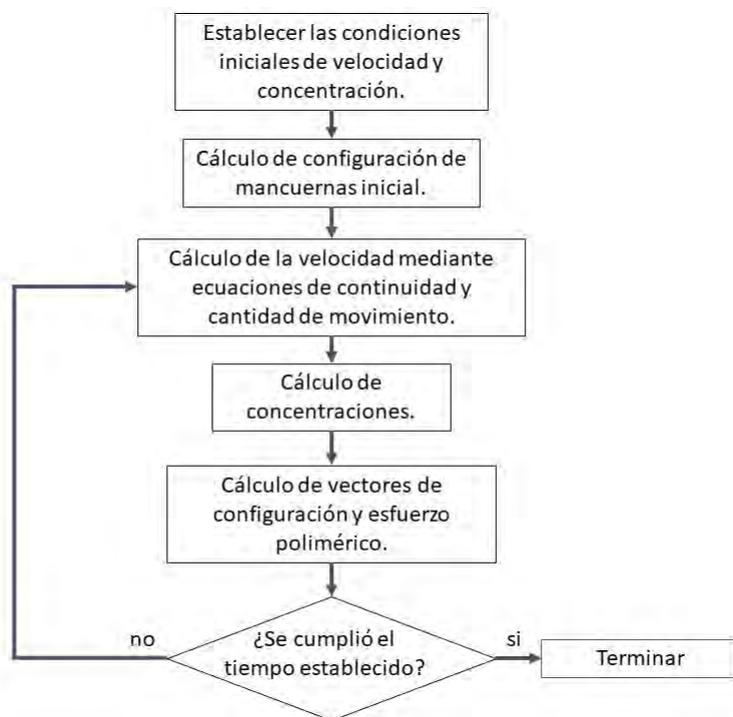


Figura 3.1: Algoritmo de solución de sistema

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{\Delta x^2}, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{u_{i,j+1} - 2u_{i,j} + u_{i,j-1}}{\Delta y^2}. \quad (3.5)$$

### 3.1. Esquema Predictor-Corrector

Para la solución del sistema microscópico se utiliza un esquema predictor-corrector de primer orden, similar al utilizado por Öttinger (19), Phillips y Smith (15), Vargas et al (16). El paso inicial es obtener una aproximación  $\bar{\mathbf{Q}}^{n+1}$  utilizando el predictor

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{Q}}_i(t_{n+1}) = & \mathbf{Q}_i(t_n) \\ & + \left( -\frac{Wi}{De} \mathbf{v}(t_n) \cdot \nabla \mathbf{Q}_i(t_n) + \frac{Wi}{De} \boldsymbol{\kappa}(t_n) \cdot \mathbf{Q}_i(t_n) - \frac{1}{2\tau_i De} \mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i(t_n)) \right) \Delta t \\ & + \sqrt{\frac{\Delta t}{\tau_i De}} \Delta \mathbf{W}_i(t_{n+1}), \end{aligned} \quad (3.6)$$

el vector  $\bar{\mathbf{Q}}_i(t_{n+1})$  es el predictor de  $\mathbf{Q}_i(t_{n+1})$ , la corrección de éste se determina mediante:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{Q}_i(t_{n+1}) = & \mathbf{Q}_i(t_n) \\
 & - \frac{1}{2} \left[ \frac{\text{Wi}}{\text{De}} \mathbf{v}(t_{n+1}) \cdot \nabla \bar{\mathbf{Q}}_i(t_{n+1}) + \frac{\text{Wi}}{\text{De}} \mathbf{v}(t_n) \cdot \nabla \mathbf{Q}_i(t_n) \right] \Delta t \\
 & + \frac{1}{2} \left[ \frac{\text{Wi}}{\text{De}} \boldsymbol{\kappa}(t_{n+1}) \cdot \bar{\mathbf{Q}}_i(t_{n+1}) + \frac{\text{Wi}}{\text{De}} \boldsymbol{\kappa}(t_n) \cdot \mathbf{Q}_i(t_n) \right] \Delta t \\
 & - \frac{1}{2\tau_i \text{De}} \mathbf{f}_i(\mathbf{Q}_i(t_n)) \Delta t \\
 & + \sqrt{\frac{\Delta t}{\tau_i \text{De}}} \Delta \mathbf{W}_i(t_{n+1}).
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Debido a la singularidad en la ley del resorte en el modelo FENE, para cualquier incremento de tiempo, existe cierta probabilidad de que la extensión máxima permitida sea rebasada, para lo que se proponen dos posibles soluciones, Öttinger (19). La primera es rechazar los valores que exceden la extensión máxima, lo cual resulta ser algo delicado con un incremento de tiempo finito tener una extensión muy cercana al máximo valor permitido de  $b$ , ya que teniendo una deformación grande el desplazamiento resultaría al siguiente incremento de tiempo. Por lo tanto, Öttinger (19) sugiere descartar todas las posibilidades en donde el valor sea mayor al requerido, es decir:

$$\mathbf{Q}_i^2 > \left( 1 - \sqrt{\frac{\Delta t}{\tau_i \text{De}}} \right) b \frac{k_b T}{H}, \tag{3.8}$$

con esta restricción, los efectos del flujo no se toman en cuenta y así, resultando un algoritmo débil de primer orden, obligando a tener incrementos de tiempo pequeños evitando producir cambios bruscos en las conformaciones bajo flujo.

La segunda propuesta para evitar la predicción de conformaciones sin significado físico, es utilizar un algoritmo implícito, en donde los cambios de tiempo no se encuentran tan restringidos. Este esquema es similar al propuesto en las Ecs. 3.6 y 3.7, pero con la diferencia que el término tratado implícitamente es el termino no lineal de la fuerza elástica, de la forma:

$$\begin{aligned}
 \bar{\mathbf{Q}}_i(t_{n+1}) = & \mathbf{Q}_i(t_n) \\
 & + \left( -\frac{\text{Wi}}{\text{De}} \mathbf{v}(t_n) \cdot \nabla \mathbf{Q}_i(t_n) + \frac{\text{Wi}}{\text{De}} \boldsymbol{\kappa}(t_n) \cdot \mathbf{Q}_i(t_n) - \frac{1}{2\tau_i \text{De}} \frac{\mathbf{Q}_i(t_n)}{1 - \frac{\mathbf{Q}_i^2(t_n)}{l^2 b^2}} \right) \Delta t \\
 & + \sqrt{\frac{\Delta t}{\tau_i \text{De}}} \Delta \mathbf{W}_i(t_{n+1}),
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

para la predicción y:

$$\begin{aligned}
 \left[ 1 + \frac{1}{4\tau_i \text{De}} \frac{\Delta t}{1 - \frac{\mathbf{Q}_i^2(t_{n+1})}{l_i^2 b^2}} \right] \mathbf{Q}_i(t_{n+1}) &= \mathbf{Q}_i(t_n) \\
 &- \frac{1}{2} \left[ \frac{\text{Wi}}{\text{De}} \mathbf{v}(t_{n+1}) \cdot \nabla \bar{\mathbf{Q}}_i(t_{n+1}) + \frac{\text{Wi}}{\text{De}} \mathbf{v}(t_n) \cdot \nabla \mathbf{Q}_i(t_n) \right] \Delta t \\
 &+ \frac{1}{2} \left[ \frac{\text{Wi}}{\text{De}} \boldsymbol{\kappa}(t_{n+1}) \cdot \bar{\mathbf{Q}}_i(t_{n+1}) + \frac{\text{Wi}}{\text{De}} \boldsymbol{\kappa}(t_n) \cdot \mathbf{Q}_i(t_n) \right] \Delta t \\
 &- \frac{1}{2\tau_i \text{De}} \frac{\mathbf{Q}_i(t_n)}{1 - \frac{\mathbf{Q}_i^2(t_n)}{l_i^2 b^2}} \Delta t \\
 &+ \sqrt{\frac{\Delta t}{\tau_i \text{De}}} \Delta \mathbf{W}_i(t_{n+1}), \tag{3.10}
 \end{aligned}$$

donde el lado derecho de la ecuación determina la dirección del vector  $\mathbf{Q}_i(t_{n+1})$ . Para poder calcular la longitud de  $\mathbf{Q}_i(t_{n+1})$  la Ec. 3.10 se escribe como:

$$\left[ 1 + \frac{1}{4D} \frac{\Delta t_n}{1 - x^2/r} \right] x = L, \tag{3.11}$$

donde  $D = \tau_i \text{De}$ ,  $r = l_i^2 b^2$ ,  $x = \mathbf{Q}_i(t_{n+1})$  y  $L$  representa el lado derecho de la Ec. 3.10, está se puede reordenar como una ecuación de tercer grado de la forma:

$$g(x) := x^3 - Lx^2 - \left[ 1 + \frac{1}{4D} \right] rx + Lr = 0, \tag{3.12}$$

cuando  $L = 0$  entonces una solución es  $x = 0$ , para  $L > 0$ ,  $g(0) > 0$  y  $g(\sqrt{r}) < 0$  y por lo tanto hay una solución en el intervalo  $[0, \sqrt{r}]$ . Ya que  $g(x) \rightarrow +\infty, -\infty$  cuando  $x \rightarrow +\infty, -\infty$ , existen soluciones en los intervalos  $(-\infty, 0)$  y  $(\sqrt{r}, \infty)$ . Por lo tanto, la ecuación cúbica en  $\mathbf{Q}_i(t_{j+1})$  tiene una solución única en  $[0, \sqrt{r}]$ , que se determina mediante el algoritmo propuesto por Öttinger (19), para solucionar la Ec. 3.12. Este algoritmo para evaluar  $\mathbf{Q}_i$  se repite para cada microestructura y una vez calculados todos los  $\mathbf{Q}_i$  se utiliza la Ec. 2.43 para determinar  $\boldsymbol{\sigma}^P$ .

## 3.2. Esquema Implícito

Para determinar la evolución del campo de velocidades se utiliza un esquema implícito, Anderson (46), para esto la Ec. 2.41 se discretiza en el tiempo y en el espacio de la forma:

$$\frac{\text{Re De}}{\text{Wi}} \frac{u_{i,j}^{n+1} - u_{i,j}^n}{\Delta t} = \beta \frac{u_{i,j+1}^n - 2u_{i,j}^n + u_{i,j-1}^n}{\Delta y^2} + \frac{\sigma_{xy,i,j-1}^P - \sigma_{xy,i,j-1}^P}{2\Delta y}, \tag{3.13}$$

de donde los términos del lado derecho asociados a la velocidad son nuevamente discretizados en el tiempo, agrupando los términos  $n + 1$  del lado izquierdo de la ecuación:

$$Au_{i,j+1}^{n+1} + Bu_{i,j}^{n+1} + Cu_{i,j-1}^{n+1} = R_{i,j} \quad (3.14)$$

donde  $A, B, C, R$  están dados por:

$$A = -\frac{Wi \Delta t}{Re De} \frac{\beta}{\Delta y^2}, \quad (3.15)$$

$$B = 1, \quad (3.16)$$

$$C = -\frac{Wi \Delta t}{Re De} \frac{\beta}{\Delta y^2}, \quad (3.17)$$

$$R_{i,j} = u_{i,j}^n + \frac{Wi \Delta t}{Re De} \beta \left( \frac{u_{i,j+1}^n - 2u_{i,j}^n + u_{i,j-1}^n}{\Delta y^2} \right) + \frac{Wi \Delta t}{Re De} \left( \frac{\sigma_{xy,i,j-1}^p - \sigma_{xy,i,j-1}^p}{2\Delta y} \right). \quad (3.18)$$

A partir de la Ec. 3.14 es posible escribir:

$$\mathbf{A}\mathbf{u} = \mathbf{r}, \quad (3.19)$$

donde  $\mathbf{A}$  es una matriz *tridiagonal* de tamaño  $j \times j$ , compuesta por los coeficientes  $A, B, C$ , mientras que  $\mathbf{u}$  representa un vector columna de  $j$  entradas por  $u_{i,j}^{n+1}$  y  $\mathbf{r}$  es un vector columna de tamaño  $j$  cuyas entradas son los valores que toma  $R_{i,j}$  de la Ec. 3.18. Finalmente para solucionar Ec. 3.19 se utiliza el algoritmo de Thomas para matrices tridiagonales, (46).



# Resultados

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones numéricas, la validación del código, los resultados para el caso diluido en LAOS y los resultados para un caso con formación y destrucción de microestructuras. Todos los casos se trabajaron desde el transitorio hasta alcanzar un estado permanente, la malla de trabajo es de  $i = 10, j = 20$ , para un intervalo de tiempo adimensional de  $0 \leq t \leq 100$ , con  $Re = 0.001$ ,  $Wi = 1$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 30$ ,  $N_f = 1500$  y un paso de tiempo  $\Delta t = 0.001$ , a menos que se mencione lo contrario. Los resultados se presentan mediante el uso de las curvas de Lissajous para  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$ , definido como  $N_1 = \sigma_{xx}^P - \sigma_{yy}^P$ .

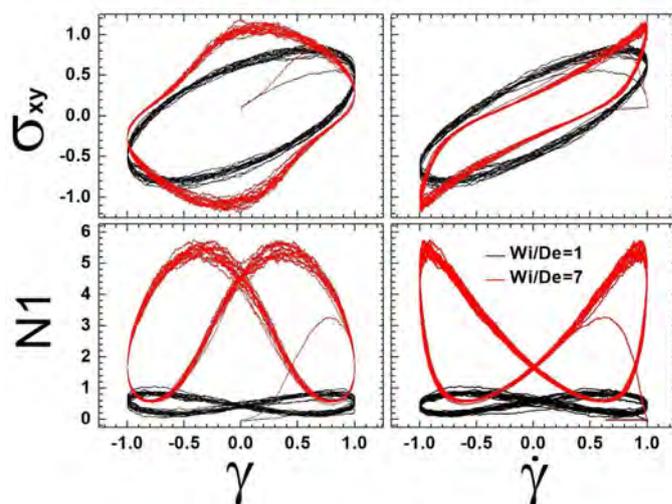
La fracción  $Wi/De$  determina las condiciones de flujo, SAOS ( $Wi/De \leq 1$ ) y para LAOS ( $Wi/De > 1$ ). Este comportamiento se muestra en la Fig. 4.1, con las **CL** de  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$  en función de  $\gamma$  y  $\dot{\gamma}$  para diferentes valores  $Wi/De$  ( $= 1$  y  $7$ ). Para  $Wi/De = 1$  (negro) las curvas forman elipses, indicando una respuesta lineal, para  $Wi/De = 7$  (rojo) se pierde la forma elíptica, así mismo  $N_1$  modifica su magnitud y forma. Es importante mencionar que para las curvas elásticas (vs  $\gamma_{xy}$ ) la evolución es en sentido de horario, mientras que para las curvas viscosas (vs  $\dot{\gamma}_{xy}$ ) es en sentido antihorario.

## 4.1. Validación

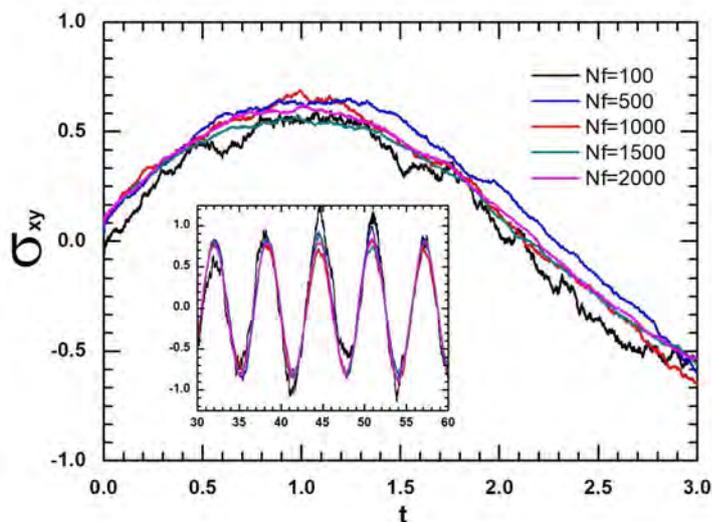
La Fig. 4.2 muestra la evolución de  $\sigma_{xy}$  con diferentes  $N_f$  ( $= 100, 500, 1000, 1500, 2000$ ), para un fluido tipo FENE diluido, donde se observa que al incrementar  $N_f$  las fluctuaciones temporales se reducen mejorando la aproximación del modelo. No es recomendable incrementar  $N_f$  de manera indiscriminada, ya que implica un mayor tiempo y costo computacional. Se determinó que con  $N_f = 1500$  se obtienen aproximaciones adecuadas y un costo computacional aceptable.

El código se validó comparando los modelos Oldroyd-B y Hooke (FENE para mancuernas largas), así como los publicados por Owens y Phillips (5), Phillips y Smith (15) (para mancuernas tipo FENE utilizando el método de elemento espectral) y Ferrer et

#### 4. RESULTADOS



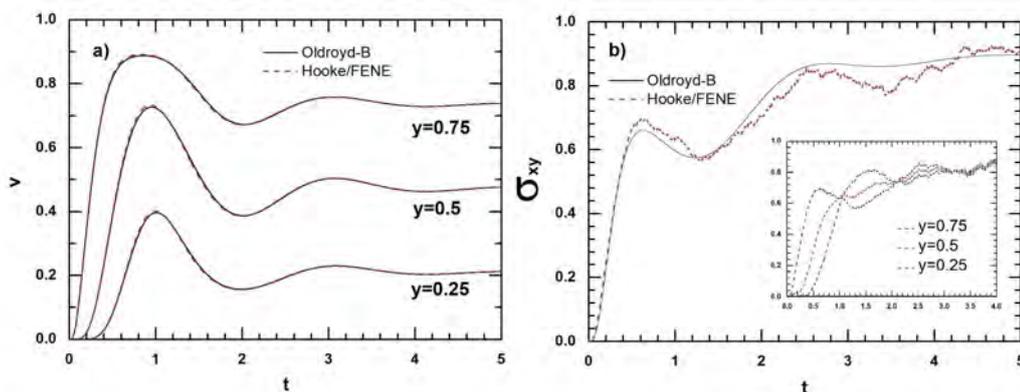
**Figura 4.1:** CL de  $\sigma$  y  $N_1$  vs  $\gamma$  y  $\dot{\gamma}$  para diferentes valores de  $Wi/De$ , con  $b = 30$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$ ,  $De = 1$ ,  $N_f = 1500$  y  $\Delta t = 0.001$ .



**Figura 4.2:** Evolución de  $\sigma_{xy}$  con distintos valores de  $N_f$ , para un fluido tipo FENE diluido, con  $Re = 0.001$ ,  $Wi = 1$ ,  $De = 1$ ,  $b = 50$ , y  $\beta = \frac{1}{9}$ . La figura inserta muestra la evolución  $\sigma_{xy}$  para un período largo.

al (30) (mancuernas FENE utilizando el método de diferencias finitas con red transitoria), para un flujo cortante simple. Estos resultados se muestran en la Fig. 4.3 para a) evolución de  $\mathbf{v}$  en diferentes posiciones de  $y$ , b) evolución de  $\sigma_{xy}$  en  $y = 0.75$  (en la

figura inserta se muestra la evolución de  $\sigma_{xy}$  a distintos valores de  $y$  para mancuernas de Hooke), desde el estado transitorio hasta el estado estacionario ( $t \approx 5$ ). Notar que la diferencia en  $\mathbf{v}$  es despreciable, para  $\sigma_{xy}$  presenta fluctuaciones por la naturaleza del método estocástico, los puntos críticos coinciden con los presentes en la literatura. Las simulaciones se realizaron para valores de  $Re = 1, Wi = 1, De = 0, b = 500, \beta = \frac{1}{9}, N_f = 1500$  y  $\Delta t = 0.001$ .



**Figura 4.3:** Comparación de los modelos Oldroyd-B y Hooke para  $Re = 1, Wi = 1, De = 0, b = 500, N_f = 1500, \Delta t = 0.001$  and  $\beta = \frac{1}{9}$ . a) evolución de  $\mathbf{v}$  a lo alto del canal. b) evolution of  $\sigma_{xy}$  para  $y = 0.75$  (Insertada la evolución de  $\sigma_{xy}$  a distintos valores  $y$ ).

## 4.2. Diluido

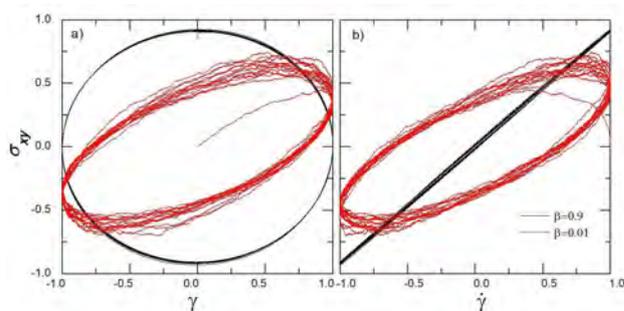
En esta sección se presentan los resultados obtenidos para un fluido compuesto por mancuernas tipo FENE en régimen diluido.

### 4.2.1. Efecto de $\beta$

El efecto del cociente de viscosidades  $\beta$  se muestra en la Fig. 4.4, cuando  $\beta \rightarrow 1$  el comportamiento tiende a un fluido viscoso, para  $\beta \rightarrow 0$  tiende a un viscoelástico. En un esquema de mancuernas el número de moléculas por unidad de volumen está implícito en  $\beta$ , ya que forma parte de  $\eta_p$ , por lo que una disolución compuesta en su mayoría de polímero corresponde a  $\beta \rightarrow 0$ . El mismo comportamiento lo reporta de Souza Mendes y Thompson (37), para el modelo de Jeffreys.

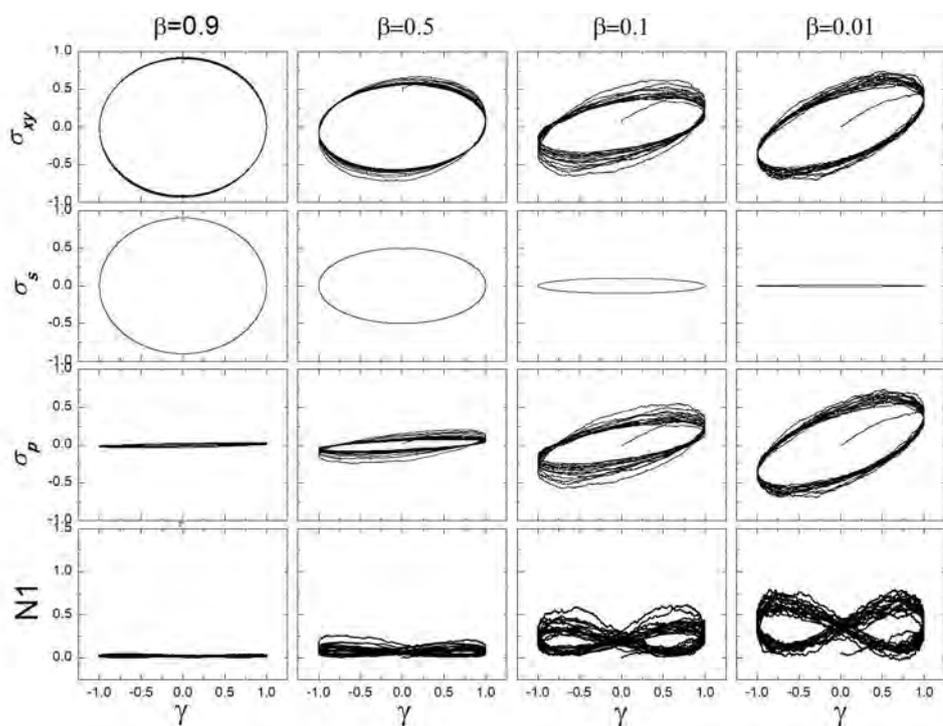
Las Figs. 4.5 y 4.6 presentan las **CL** para  $\sigma_{xy}, \sigma_{xy}^s, \sigma_{xy}^p$  y  $N_1$ , en función de  $\gamma_{xy}$  y  $\dot{\gamma}_{xy}$ , respectivamente. Para  $\beta = 0.9, 0.5, 0.1$  y  $0.01$ , como se esperaba reducir el valor de  $\beta$  incrementa la contribución elástica, lo cual se confirma con el incremento en la magnitud de  $N_1$ , lo que indica una mayor disolución del sistema, reduciendo las interacciones

## 4. RESULTADOS



**Figura 4.4:** CL para  $\sigma_{xy}$  vs a)  $\gamma$  y b)  $\dot{\gamma}$ , para  $\beta = 0.9$  (negro) y  $\beta = 0.01$  (rojo) con  $Re = 0.001$ ,  $N_f = 1500$ ,  $b = 30$ ,  $De = 1$  and  $Wi = 1$ .

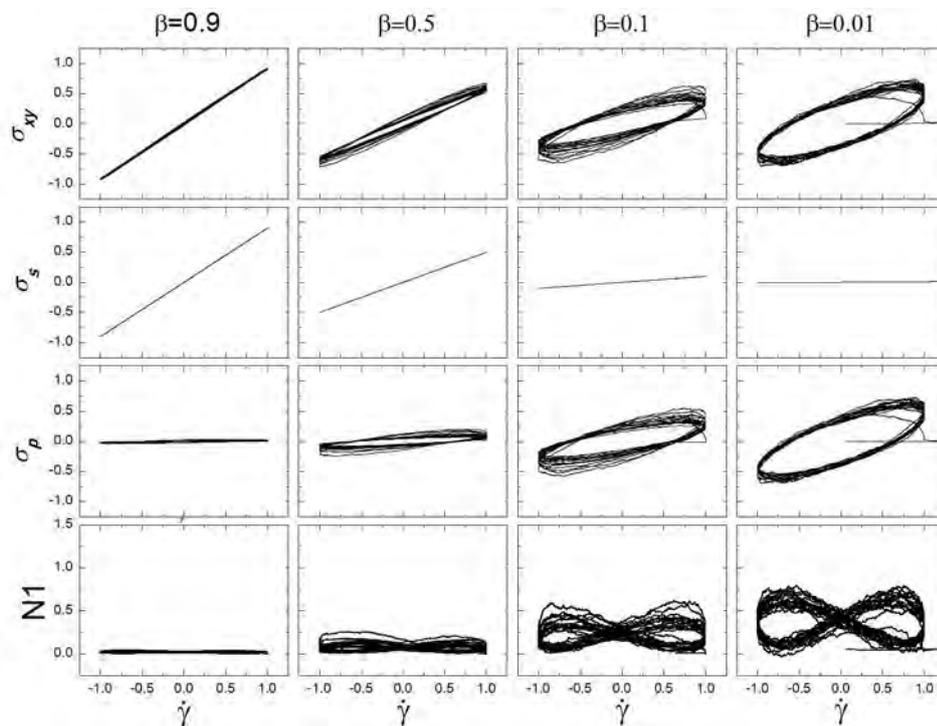
moleculares. Para valores de  $\beta$  cercanos a cero se pierde el aporte de  $\sigma^s$ , mientras que  $\sigma^p$  se vuelve dominante.



**Figura 4.5:** CL para  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xy}^s$ ,  $\sigma_{xy}^p$  y  $N_1$  en función de  $\gamma$  para diferentes valores de  $\beta$ , con  $Re = 0.001$ ,  $N_f = 1500$ ,  $b = 30$ ,  $De = 1$  y  $Wi = 1$ .

En la Fig. 4.5 al reducir  $\beta$ , la curva de Lissajous para  $\sigma_{xy}^s$  toma una forma elíptica, esto se debe a la pérdida del aporte del disolvente en un sistema normalizado y no debe ser

confundido con un comportamiento viscoelástico. La Fig. 4.6 confirma esto, donde  $\sigma_{xy}^s$  mantiene su comportamiento viscoso, formando una recta cuya pendiente corresponde con el valor de  $\beta$ .



**Figura 4.6:** Curvas de Lissajous de  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xy}^s$ ,  $\sigma_{xy}^p$  y  $N_1$  en función de  $\dot{\gamma}$ , para diferentes valores de  $\beta$ , con  $Re = 0.001$ ,  $N_f = 1500$ ,  $b = 30$ ,  $De = 1$  y  $Wi = 1$ .

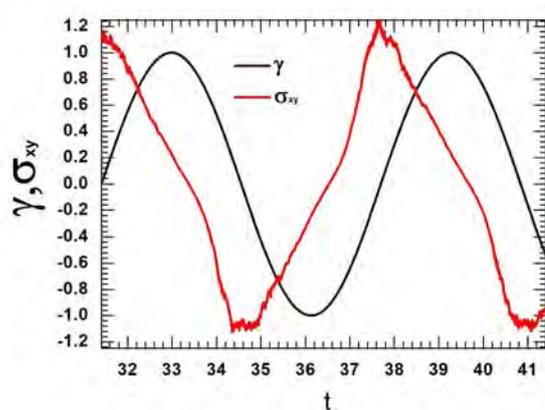
#### 4.2.2. Efecto de longitud de mancuerna $b$

Uno de los parámetros fundamentales del modelo FENE es la extensión máxima de deformación de las mancuernas,  $b$ , como menciona Warner (11), el comportamiento de un fluido polimérico difiere tanto de mancuernas rígidas, como de mancuernas de Hooke, siendo más próximo a una mancuerna con un resorte de extensión finita. Cuando se habla de un comportamiento lineal en un sistema, se refiere a que la respuesta mantiene la forma de la función entrada, es decir  $\sigma$  mantiene la forma de  $\dot{\gamma}_{xy}$ , en nuestro sistema. Para un comportamiento no lineal la función de entrada,  $\dot{\gamma}_{xy}$  y la respuesta  $\sigma$  no tienen la misma forma, como se aprecia en Fig. 4.7. Una de las principales características del comportamiento de un fluido compuesto por mancuernas tipo FENE, es la pérdida de la linealidad para mancuernas más cortas, ver Figs. 4.8, 4.9 y 4.10.

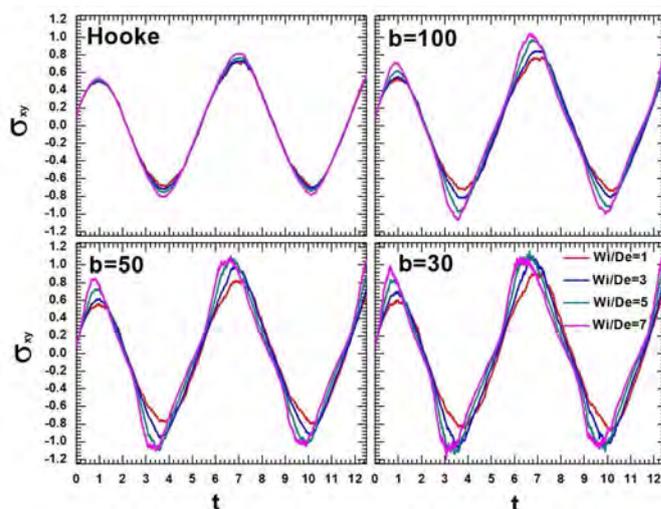
En la Fig. 4.7 se muestra el desfase entre  $\dot{\gamma}_{xy}$  y  $\sigma_{xy}$ , menor a  $\pi/2$ , lo cual se presenta

## 4. RESULTADOS

con fluidos viscoelásticos. Por otra parte, se presenta un cambio en la pendiente de  $\sigma_{xy}$ , en el instante cuando la deformación se aproxima la máxima permitida. Cuando la fuerza elástica se incrementa asintóticamente, generando así el cambio de pendiente. Esto se confirma en la Fig. 4.8, donde las manguernas de Hooke mantienen su linealidad a diferentes  $Wi/De$ , mientras que para manguernas tipo FENE limitando la extensión máxima a  $b = 30$ , tiene un comportamiento no lineal al incrementar la relación  $Wi/De$ .



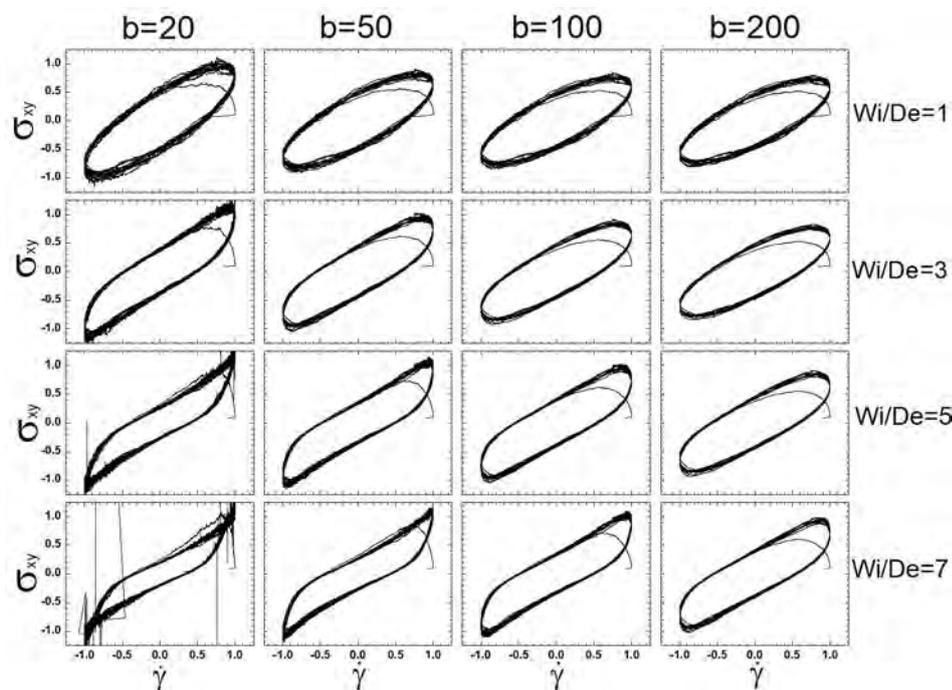
**Figura 4.7:** Evolución de  $\sigma_{xy}$  y  $\gamma$  en función al tiempo para  $Wi/De = 7$  y  $b = 30$ , con  $Re = 0.01$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $De = 1$ ,  $N_f = 1500$



**Figura 4.8:** Evolución de  $\sigma_{xy}$  en función del tiempo para diferentes valores de  $Wi/De$  y  $b$ , para  $Re = 0.01$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $De = 1$ ,  $N_f = 1500$

En las Figs. 4.9 y 4.10 se presentan las CL para  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$  variando la relación  $Wi/De$

y con diferentes valores de  $b$ , en función de  $\dot{\gamma}_{xy}$ . Cuando  $\dot{\gamma}_{xy}$  se aleja del origen, la deformación del fluido es más rápida, generando un cambio de pendiente de  $\sigma_{xy}$  que indica un comportamiento no lineal. Este comportamiento se relaciona directamente con la fuerza elástica de las mancuernas, cuando  $Wi/De$  produce una respuesta no lineal, la fuerza elástica se manifiesta en la dirección de la deformación,  $\gamma_{xy}$ , produciendo un desplazamiento de los máximos de  $N_1$  hacia los puntos extremos de  $\dot{\gamma}_{xy}$ , mientras que sus mínimos se mantienen en la misma posición, ver Fig. 4.10.

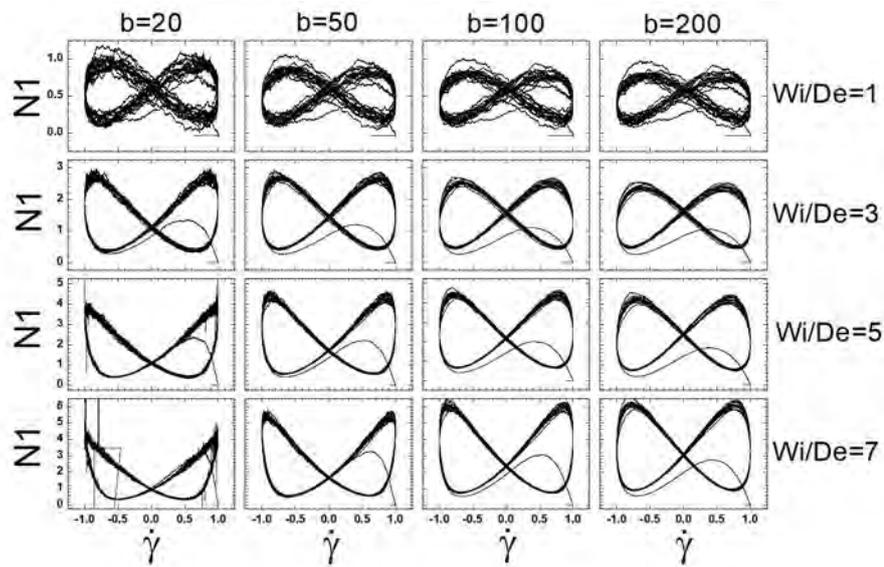


**Figura 4.9:** CL de  $\sigma_{xy}$  vs  $\dot{\gamma}$  para diferentes  $Wi/De$  y  $b$ , con  $Re = 0.01$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $De = 1$ ,  $N_f = 1500$ .

### 4.2.3. Efectos de $Wi$

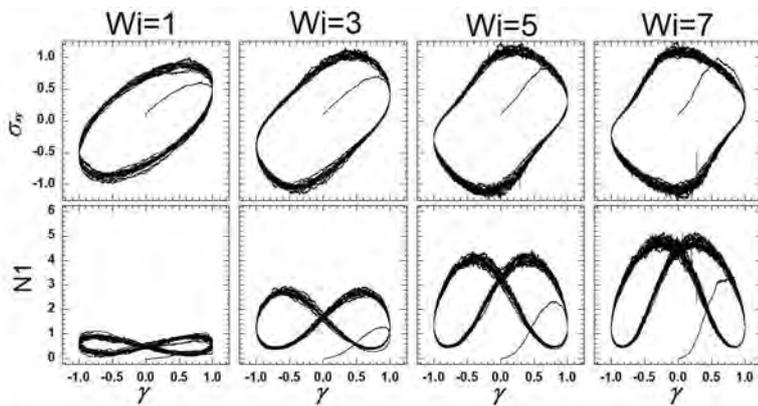
Las Figs. 4.11 y 4.12 presentan las CL para  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$  en función del  $\gamma_{xy}$  y  $\dot{\gamma}_{xy}$ , respectivamente. Para  $Wi$  ( $= 1, 3, 5$  y  $7$ ) y con  $De$  ( $= 1$ ) constante. En un esquema de mancuernas  $Wi$  se puede expresar como  $Wi = \frac{\dot{\gamma}\zeta}{4H}$ , que indica, la competencia entre las fuerzas de arrastre (por  $\dot{\gamma}$ ) contra las fuerzas elásticas. Incrementar  $Wi$  implica un aumento en la parte convectiva del sistema, lo que se manifiesta como un incremento directo en  $N_1$ , ver Figs. 4.11 y 4.12. El incremento en  $Wi$  produce una pérdida de la linealidad y de la forma elíptica en la respuesta de  $\sigma_{xy}$ , este comportamiento se muestra las en Figs. 4.11 y 4.12. Resultados experimentales similares se han reportado por Hyun et al (31) y soluciones analíticas utilizando el modelo de Maxwell corrotacional

#### 4. RESULTADOS

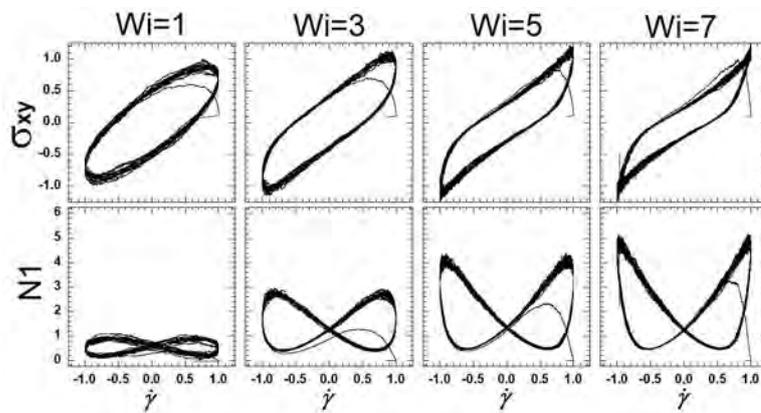


**Figura 4.10:** CL de  $N_1$  vs  $\dot{\gamma}$  para diferentes  $Wi/De$  y  $b$ , con  $Re = 0.01$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $De = 1$ ,  $N_f = 1500$ .

por Saengow (42).



**Figura 4.11:** CL de  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$  en función de  $\gamma$  para diferentes  $Wi = 1$  con  $b = 30$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$ ,  $N_f = 1500$  and  $De = 1$ .



**Figura 4.12:** CL de  $\sigma_{xy}$  and  $N_1$  en función de  $\dot{\gamma}$  para diferentes  $Wi$  con  $b = 30$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$ ,  $N_f = 1500$  y  $De = 1$ .

#### 4.2.4. Efectos de De

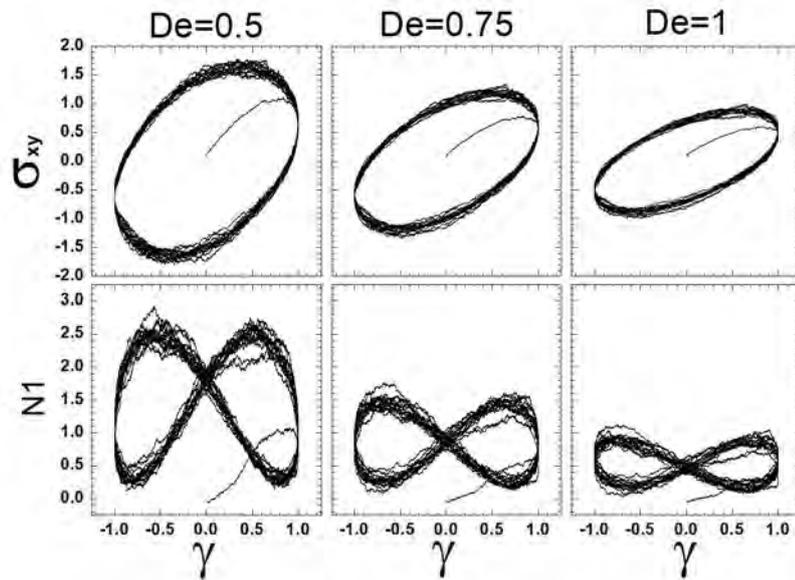
Las Figs. 4.13 y 4.14 presentan las CL para  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$  en función de  $\gamma_{xy}$  y  $\dot{\gamma}_{xy}$ , respectivamente. Para diferentes valores de  $De$  ( $= 0.5, 0.75$  y  $1$ ). En un modelo de mancuernas  $De$  se puede expresar como  $De = \frac{\omega_s}{4H}$ , que representa la competencia entre las fuerzas de arrastre por frecuencia y las fuerzas elásticas. Al incrementar el  $De$  nos aproximamos al comportamiento SAOS, lo cual se observa en Figs. 4.13 y 4.14, principalmente en el comportamiento de  $N_1$ .

A diferencia de  $Wi$ , que produce un cambio en la forma en la curva pero sin afectar la magnitud, para valores pequeños de  $De$  la magnitud de la respuesta se incrementa, junto con el cambio de forma, ver Fig. 4.14. Al incrementar  $De$  reduce las fluctuaciones para  $N_1$ , debido a que  $De$  representa la competencia entre los tiempos microscópico y macroscópico, como se muestra en la Ec. 2.42, por lo que a menor  $De$  mayores fuerzas intramoleculares.

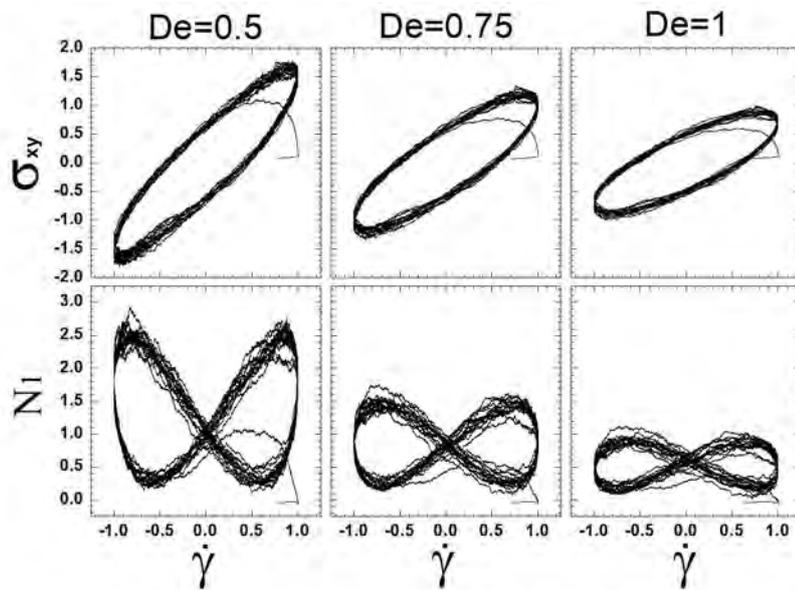
#### 4.2.5. Efecto de la relación $Wi/De$

La relación  $Wi/De$  define las condiciones de flujo, notar que mantener la relación  $Wi/De$  no produce la misma respuesta si los valores individuales de  $Wi$  y  $De$  se modifican, ver Figs. 4.15, 4.16 y 4.17. Las Figs. 4.15 y 4.16 presentan las CL de  $\sigma_{xy}$  en función de  $\gamma_{xy}$  y  $\dot{\gamma}_{xy}$ , respectivamente. Para régimen de flujo SAOS y LAOS, con diferentes  $De$ . La Fig. 4.17 presenta las CL de  $N_1$  en función de  $\dot{\gamma}_{xy}$  para los mismos regímenes de flujo y los mismos  $De$ . Fluidos con fuerzas intramoleculares altas, es decir,  $De$  pequeños, producen mayores fluctuaciones en la respuesta. Por el contrario, al incrementar  $De$ , se produce una respuesta libre de fluctuaciones, lo mismo para SAOS y LAOS, esto especialmente notable en  $N_1$ . Para valores de  $De$  mayores a uno, se pro-

#### 4. RESULTADOS

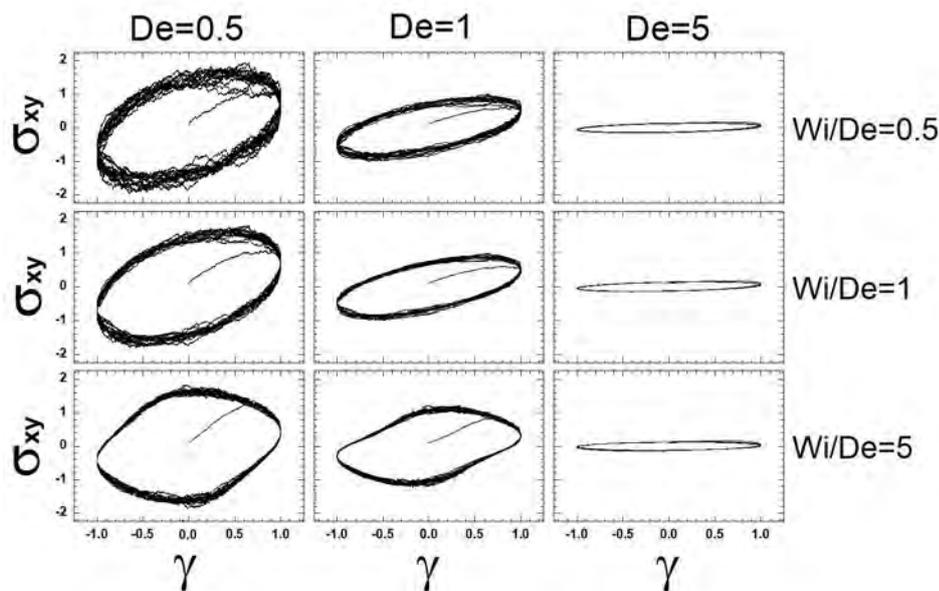


**Figura 4.13:** CL de  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$  en función de  $\gamma$  para diferentes  $De$ , con  $b = 30$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$ ,  $N_f = 1500$  y  $Wi = 1$ .



**Figura 4.14:** CL de  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$  en función de  $\dot{\gamma}$  para diferentes  $De$ , con  $b = 30$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$ ,  $N_f = 1000$  y  $Wi = 1$ .

duce una pérdida de la magnitud en la respuesta, algo que se mencionó en la sección 4.2.4. Esto se explica debido al incremento en las fuerzas de arrastre sobre las elásticas, generando una respuesta cercana a la del disolvente.

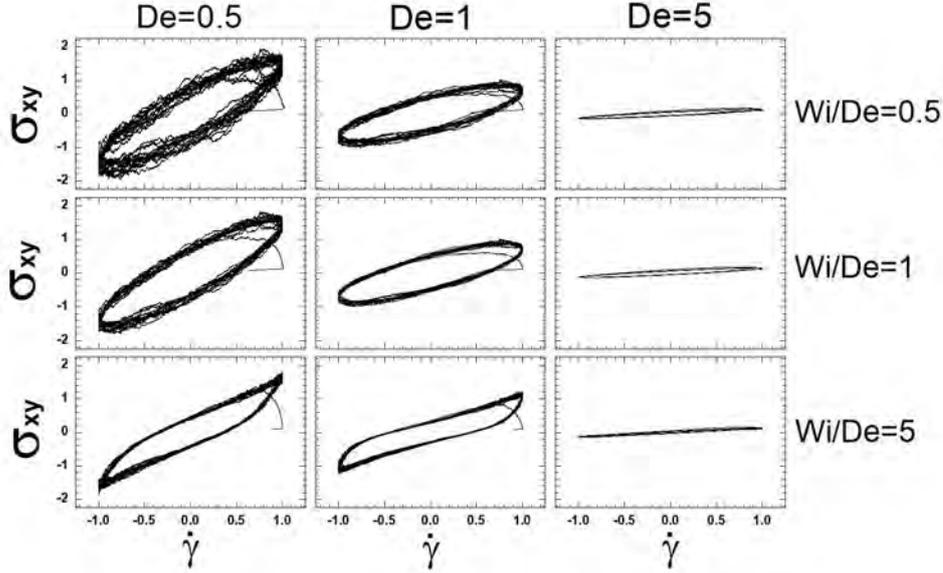


**Figura 4.15:** CL de  $\sigma_{xy}$  en función de  $\gamma$  para diferentes relaciones  $Wi/De$  y distintos valores de  $De$ , con  $b = 30$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

La Fig. 4.18 presenta las CL de  $\sigma_{xy}$  en función de  $\dot{\gamma}_{xy}$ , para diferentes  $Wi$  y  $De$ , representando así los regímenes SAOS y LAOS. A menores  $De$  se presenta una mayor respuesta viscoelástica, un comportamiento similar fue reportado por Bird et al (43) para mancuernas rígidas, Saengow et al (42) utilizando el modelo Maxwell corrotacional y de Souza Mendes y Thompson (37) para el modelo de Jeffreys.

En los casos  $De = 0.5$ , un fluido con alta fuerza intermolecular, con  $Wi = 5$  y  $7$ , las fuerzas de arrastre por  $\dot{\gamma}_{xy}$ , se manifiestan con ciclos secundarios o autointersecciones en los extremos de la curva de Lissajous. Esto se puede explicar como la respuesta elástica en conjunto con alta deformación, produciendo la formación de estos ciclos secundarios en los extremos de  $\dot{\gamma}_{xy}$ .

En las Figs. 4.19 y 4.20 presentan las CL para  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$  para diferentes valores de  $Wi$  y  $b$ . En la Fig. 4.19 se muestra que la formación de ciclos secundarios depende tanto de la amplitud de deformación ( $Wi/De$ ) como de la longitud máxima de deformación, para relaciones  $Wi/De < b/5$  no se presenta la formación de ciclos secundarios. En la Fig. 4.20 se presenta la formación de ciclos secundarios en los límites de  $\dot{\gamma}_{xy}$  para  $N_1$

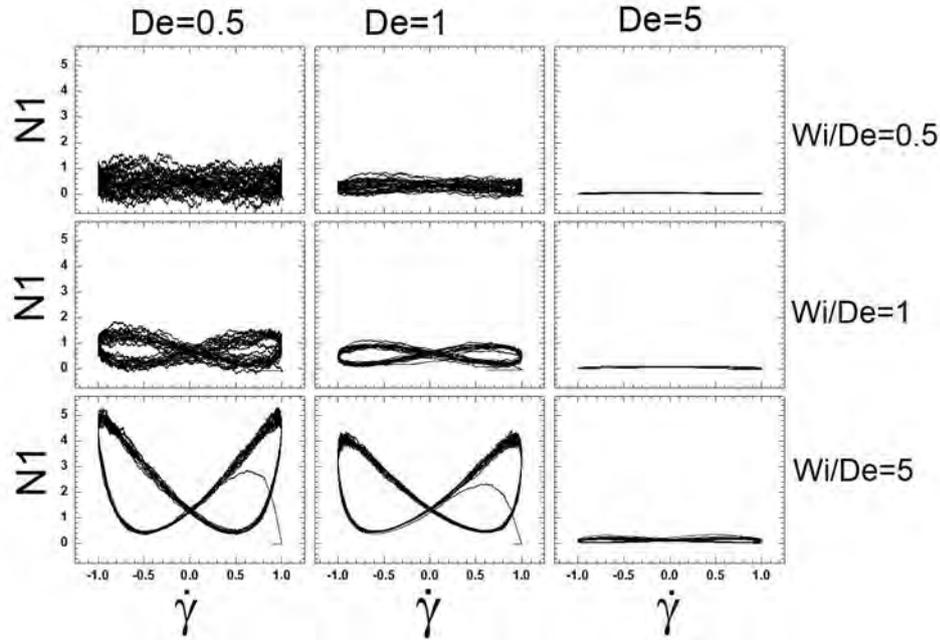


**Figura 4.16:** CL de  $\sigma_{xy}$  en función de  $\dot{\gamma}$  para diferentes relaciones  $Wi/De$  y distintos valores de  $De$ , con  $b = 30$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

cuando la relación  $Wi/De$  es cercana a  $b/2$ .

La aparición de estos ciclos secundarios esta fuertemente ligada a la microestructura, Jeyaseelan y Giacomini (47) y Stadler et al (48) mencionan que la formación de estos ciclos secundarios se deben a deformaciones no afines en la microestructura así como ramificaciones de cadena larga en polímeros fundidos. Experimentalmente estos ciclos secundarios han sido reportados para diversos materiales que incluyen soluciones micelares, Ewoldt et al (49), soluciones de poliestireno Jeyaseelan y Giacomini (47), polímeros fundidos Stadler et al (48). Algunos modelos son capaces de predecir la formación de estos ciclos secundarios (47, 48). Stadler et al (48) proponen algunos de los criterios que los armónicos superiores deben satisfacer para ser capaces de predecir la formación de estos ciclos, criterios a los que ahora podemos incluir la relación entre la amplitud de deformación  $Wi/De$  y la extensión máxima de la cadena  $b$ .

Para poder analizar la viscoelasticidad del fluido se analizó la evolución de  $\eta$  y  $\Psi_1$  en función de  $Wi$  y  $De$ , para instantes de tiempo fijos, Fig. 4.21, definiendo  $\eta = \frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}_{xy}}$  y  $\Psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}_{xy}^2}$ , un comportamiento similar se encuentra reportado por Bird et al (43) para mancuernas rígidas. Como los resultados anteriores señalaban a menor  $De$  se tiene una mayor respuesta viscoelástica, tanto  $\eta$  como  $\Psi_1$  tienen una mayor magnitud a bajos  $De$ . Por su parte incrementar  $Wi$  produce un aumento en  $\Psi_1$ , esto se debe a las fuerzas de arrastre en dirección de flujo, favoreciendo  $\sigma_{xx}$ .



**Figura 4.17:** CL de  $N_1$  en función de  $\dot{\gamma}$  para diferentes relaciones  $Wi/De$  y distintos valores de  $De$ , con  $b = 30$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

### 4.3. Semidiluido

En esta sección se consideran 5 microestructuras o microestados inmersas en el fluido que interactúan unas con otras. Este modelo conocido como malla transitoria fue propuesto por Rincón et al (28). Posteriormente, Ferrer et al (30) acopla la técnica de BCF, que permite calcular la distancia extremo-extremo del vector de deformación de los BCF, así como su orientación dependiendo de la rapidez de deformación. Con esta técnica es posible determinar una longitud máxima de deformación que llamaremos en este trabajo “longitud dinámica”. Las cinco microestructuras o microestado, se modelan a través de modelos cinéticos como: Hooke, FENE, FENE-P, FENE-LS y FENE-M. En este trabajo se utilizarán únicamente Hooke y FENE, estos modelos se representan con mancuernas constituidas con masas y resortes, que se deforman y se orientan bajo flujo.

Se establecen tres condiciones iniciales para las microestructuras: a) sistema diluido, se tiene únicamente la microestructura más simple  $\omega_0$ , mientras que el resto de las microestructuras  $\omega_{1,2,3,4} = 0$ . b) sistema aleatorio, se tienen todas las microestructuras presentes y c) sistema saturado, se inicia de la microestructura más compleja  $\omega_4$  y  $\omega_{0,1,2,3} = 0$ .

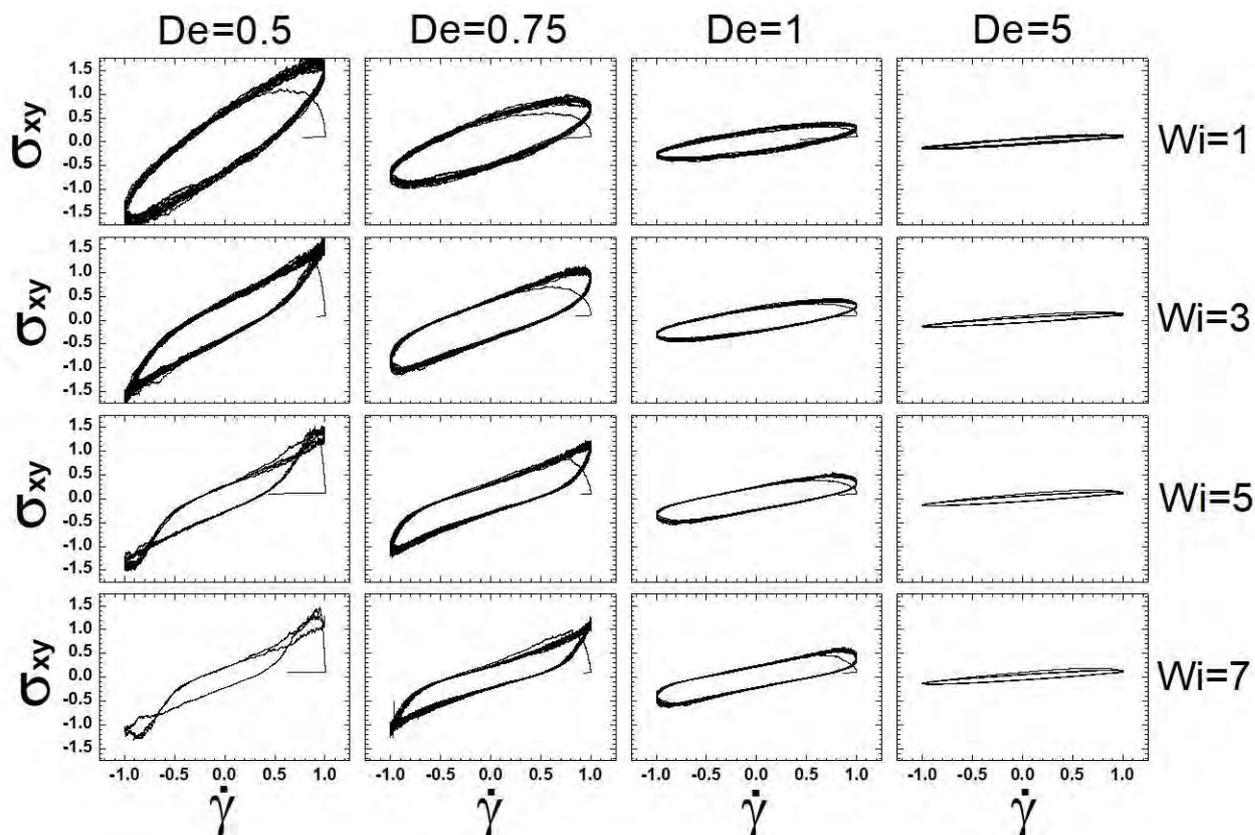
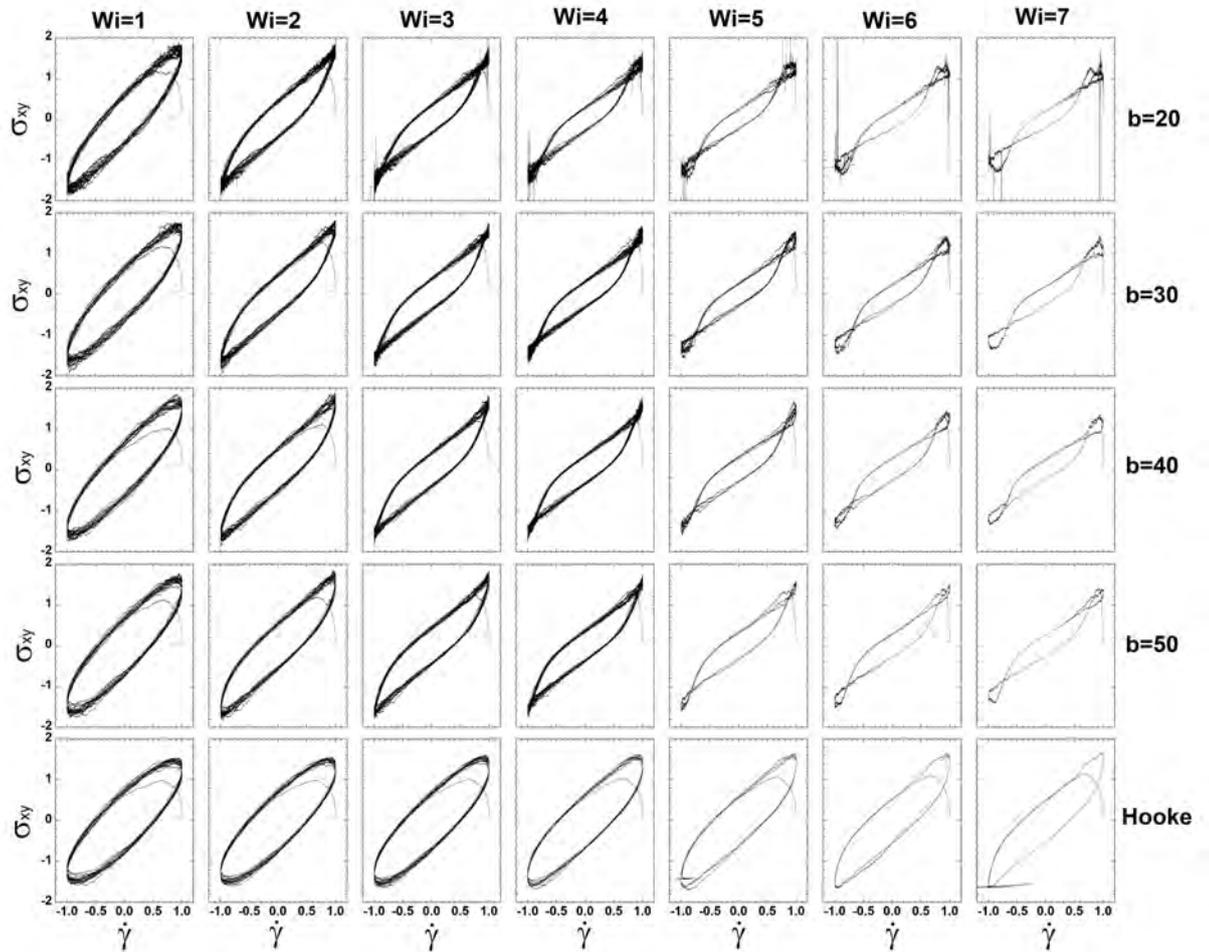


Figura 4.18: CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes  $De$  y  $Wi$ , con  $b = 30$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

#### 4.3.1. Cinética 1 vs cinética 2

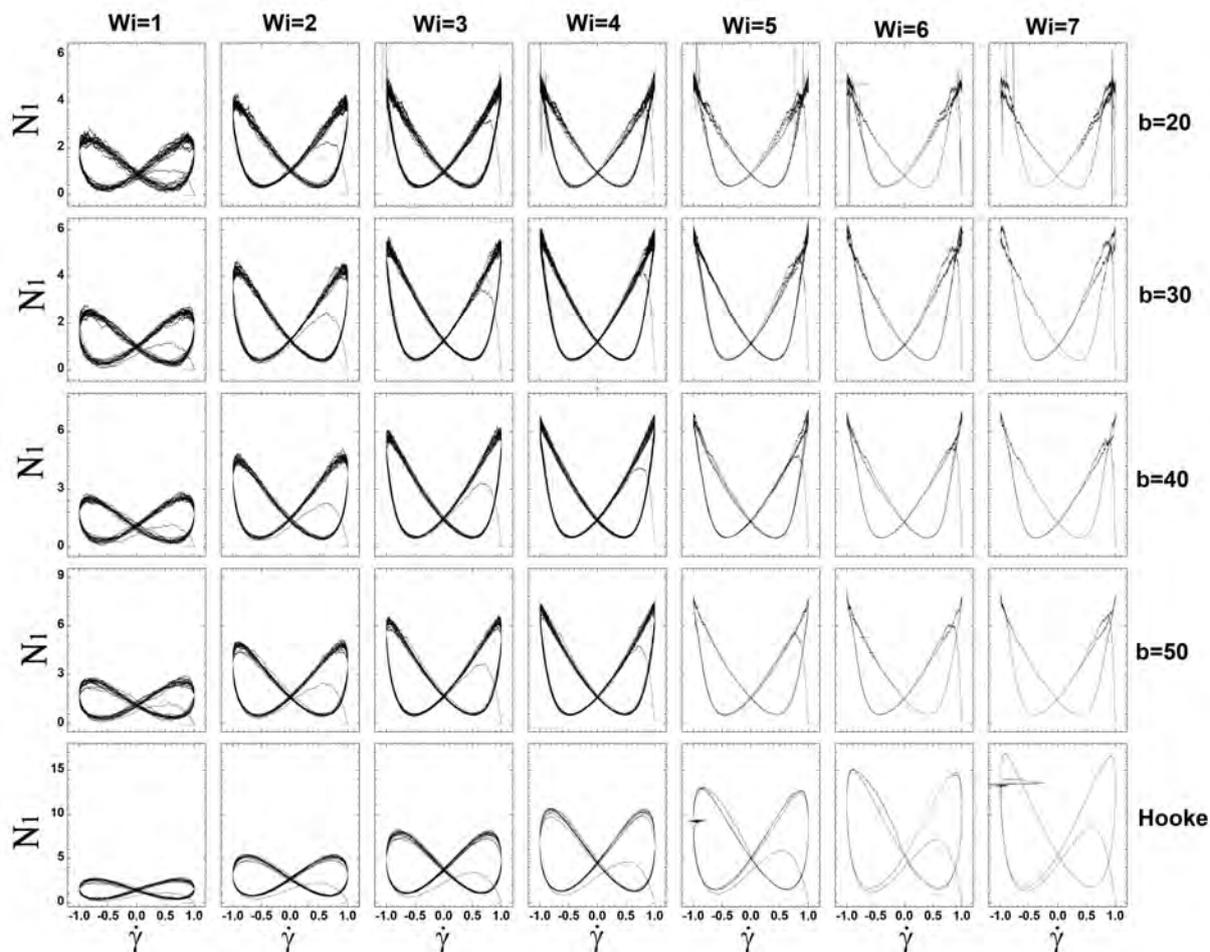
El trabajo de Ferrer et al (30), al cual denominaremos (cinética 1) utiliza la misma técnica multiescala, en el presente trabajo se realizan ciertas modificaciones en la parte microestructural para el cálculo dl tensor de esfuerzos individuales y total (cinética 2), que generan cambios significativos en los resultados. Para la cinética 1 se modela un conjunto de mancuernas (de tamaño  $N_f$ ) para todo el sistema, a diferencia de la cinética 2 en donde a cada microestado le corresponde un conjunto de mancuernas (de tamaño  $N_f$ ), lo que incrementa el número de mancuernas por cada microestado, requiriendo un mayor tiempo de cómputo. La Fig. 4.22 presenta la comparación de la evolución de concentraciones de los distintos microestados para dos redes, una débil y otra fuertemente tramada. La diferencia entre los modelos cinéticos en la evolución de las concentraciones es despreciable. A diferencia de la Fig. 4.23 donde se muestra la comparación de las cinéticas con las CL para  $\sigma_{xy}$ , se utilizan  $De = 1$ ,  $b = 50$  y  $Wi/De = 5$ . Las curvas obtenidas con la cinética 1 son todas técnicamente iguales,



**Figura 4.19:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes  $Wi$  y  $b$ , con  $De = 0.5$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

mientras que las curvas obtenidas con la cinética 2 son todas diferentes al modificar las constantes cinéticas. Ambas cinéticas predicen un comportamiento no lineal debido a las condiciones de flujo, pero al utilizar la cinética 2 permite ponderar la importancia de cada microestructura en su contribución para el cálculo del  $\sigma$ .

## 4. RESULTADOS

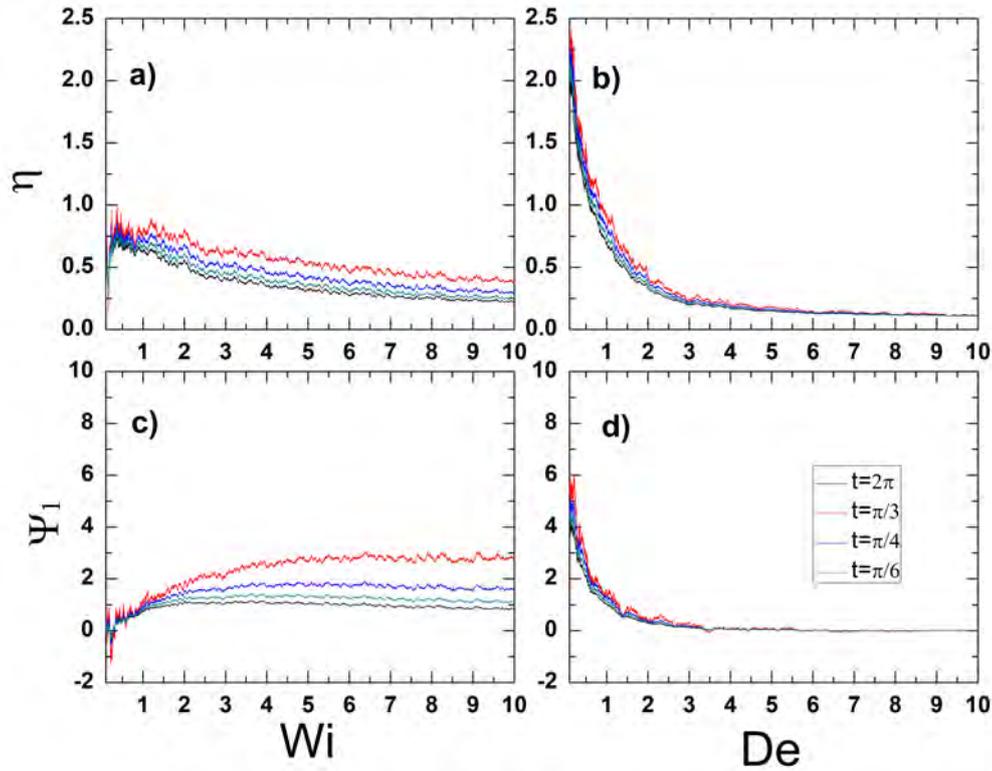


**Figura 4.20:** CL de  $N_1$  para diferentes  $Wi$  y  $b$ , con  $De = 0.5$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

### 4.3.2. Efecto de $\beta$ para un esquema de microestructuras

Modificar  $\beta$  dentro del esquema de microestructuras mantiene el comportamiento general para una aproximación multiescala, es decir, cuando  $\beta \rightarrow 0$  el comportamiento viscoelástico se incrementa, mientras que cuando  $\beta \rightarrow 1$  se tiene un comportamiento puramente viscoso. Lo más importante es que para un esquema de microestados, las condiciones iniciales generan cambios importantes en la respuesta del sistema.

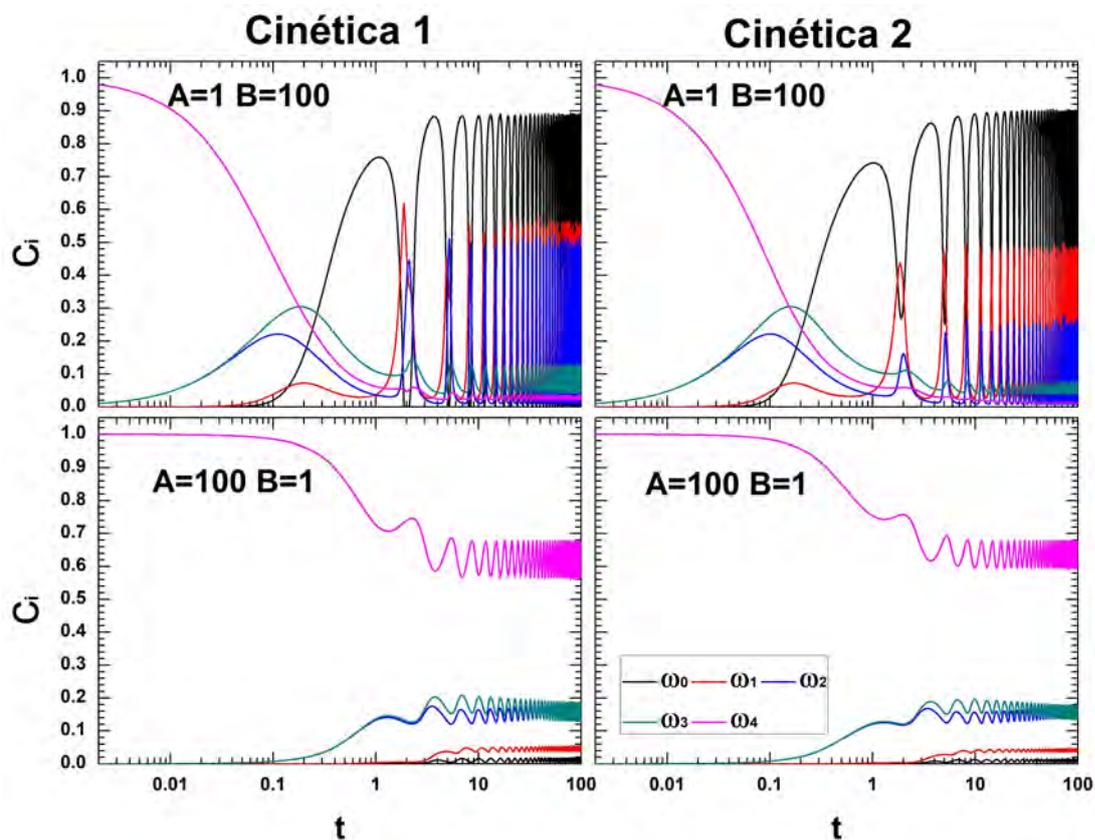
La Fig.4.24 presenta la evolución de las concentraciones para diferentes valores de  $\beta$ , para condiciones iniciales diluido, saturado y aleatorio, respectivamente. Para los estados iniciales diluido y saturado, los cambios en la evolución son insignificantes. Para



**Figura 4.21:** Evolución de  $\Psi_1$  y  $\eta$  a diferentes  $De$  y  $Wi$ , con  $b = 35$ ,  $\beta = 0.1$  y  $Re = 0.001$ ,  $N_f = 1500$ .

la condición inicial aleatoria los valores de  $\beta$  cercanos a 0 la tendencia es que todos los microestados se aproximen al mismo valor de 0.2, mientras que para valores de  $\beta$  donde  $\eta_s \geq \eta_p$  los microestados  $\omega_0$  y  $\omega_1$  son los más representativos. Por otra parte para las condiciones iniciales aleatorias, el valor de las concentraciones de los microestados disminuyen al reducir  $\beta$ , a diferencia de las otras dos concentraciones iniciales que no presentan este fenómeno.

Las Figs. 4.25, 4.26 y 4.27 muestran las **CL** de  $\sigma_{xy}$ , indicando el aporte de cada microestructura, para diferentes valores de  $\beta$ , con condiciones iniciales: diluido, saturado y aleatorio, respectivamente. Para las condiciones iniciales diluido y concentrado, Figs. 4.25 y 4.26, presentan el mismo comportamiento ambas, al reducir  $\beta$  la respuesta viscoelástica se incrementa, se puede apreciar el aporte individual de cada microestructura al tensor de esfuerzos total. Para la condición aleatoria, Fig. 4.27, presenta una reducción de la magnitud del sistema global en la respuesta, así como un aporte poco significativo de la microestructura  $\omega_4$ .



**Figura 4.22:** Evolución de la concentración para la cinética 1 y la cinética 2 a diferentes coeficientes  $A$  y  $B$ , con  $Wi/De = 5$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

La Fig. 4.28 presenta las **CL** con  $\beta = 0.01$  en el límite SAOS para cada microestructura, para algunos casos se puede identificar no linealidades, así como procesos de transición como histéresis. La Fig. 4.29 muestra las **CL** de  $\sigma_{xy}$  con diferentes condiciones iniciales y modificando  $\beta$ , para las condiciones diluidas la viscoelasticidad es mayor así como la magnitud de la respuesta, para el esquema aleatorio la viscoelasticidad y magnitud se reducen, esto se debe a las distintas propiedades de cada microestructuras y de menor requerimiento energético para su evolución, ver Tab. 2.3. La Fig. 4.30 muestra las **CL** para  $N_1$  con diferentes condiciones iniciales y modificando  $\beta$ , confirmando que partir de un sistema en donde existe un estructura dominante, los requerimientos energéticos son mayores para la evolución del sistema global.

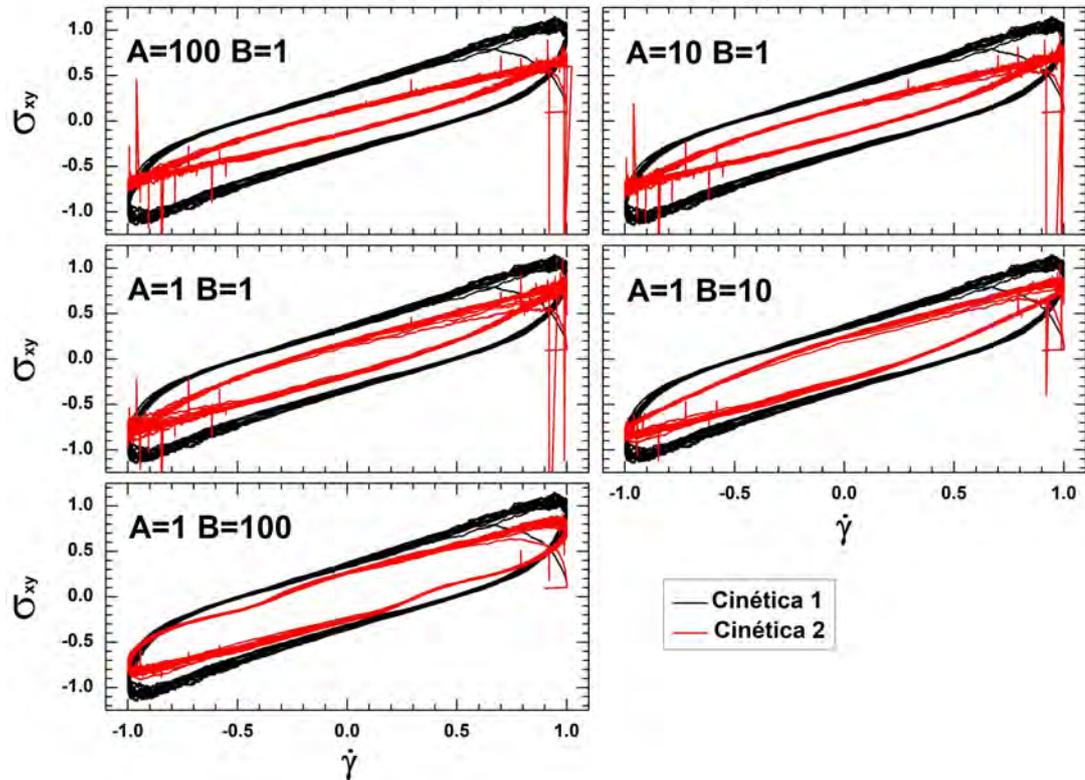
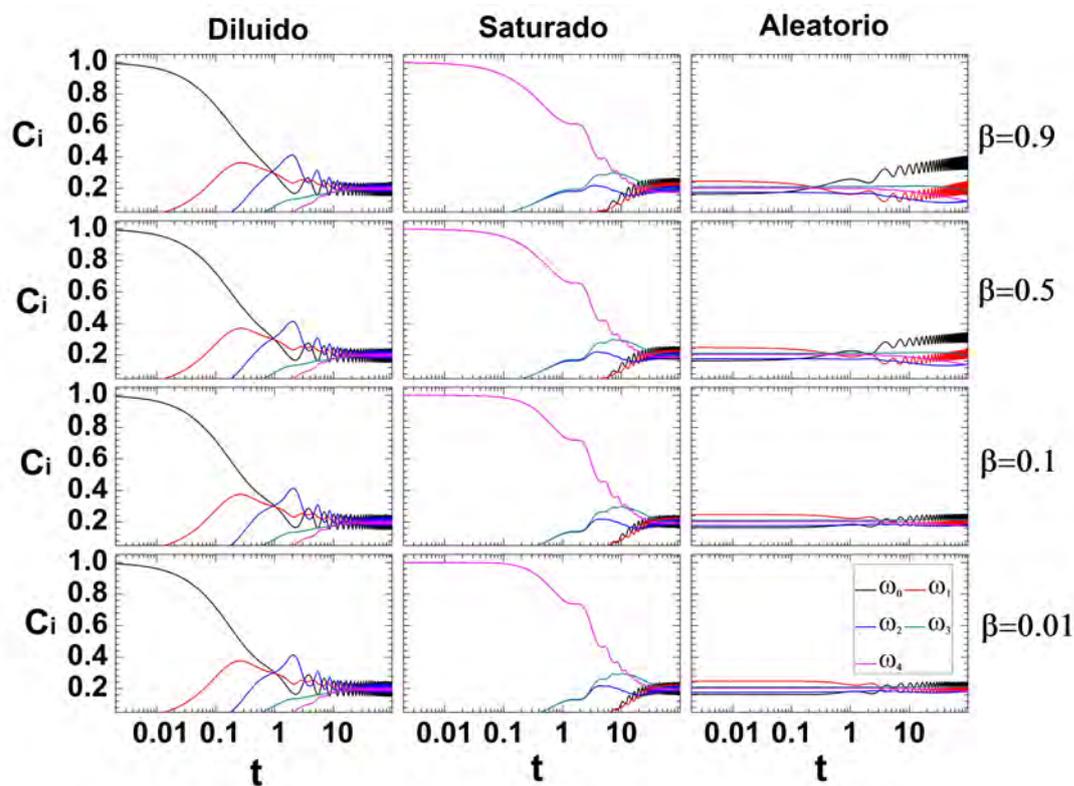


Figura 4.23: CL de  $\sigma$  vs  $\dot{\gamma}$ , para la cinética 1 y la cinética 2 a diferentes coeficientes  $A$  y  $B$ , con  $Wi/De = 5$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

### 4.3.3. Efecto de $b$ para un esquema de microestructuras

Para el esquema cinético, a cada microestructura se le asigna una longitud máxima de deformación de acuerdo a la Tab. 2.3, para valores de  $b \leq 40$  produce produce inestabilidades numéricas, ver Fig. 4.31, esta figura muestra la evolución de las concentraciones para diferentes valores de  $b$  con diferentes condiciones iniciales. Las concentraciones se mantienen constantes para todas las longitudes  $b \leq 40$ , independientemente de la condición inicial, para  $t \geq 30$  las concentraciones tienden hacia el mismo valor, siendo las microestructuras  $\omega_0$  y  $\omega_1$  las más sensibles al flujo.

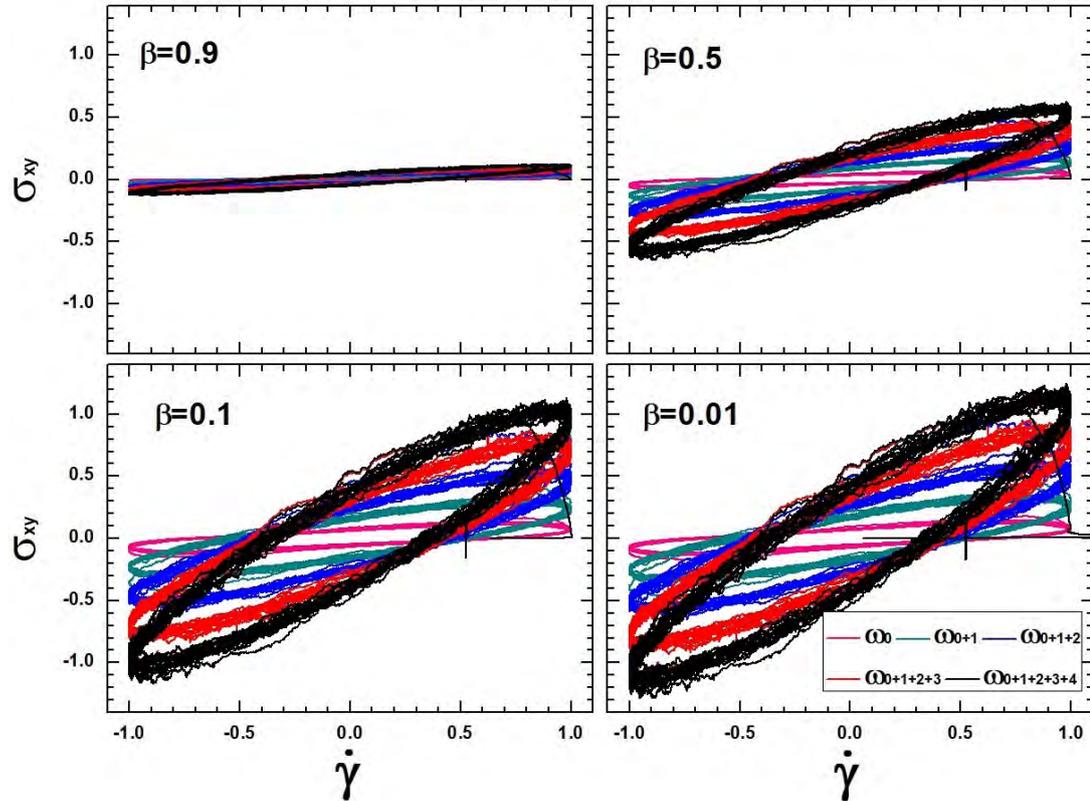
La Fig. 4.32 presenta las CL para las diferentes microestructuras, con  $b = 40$  para la estructura más larga,  $\omega_0$ . Las Figs. 4.33, 4.34 y 4.35 muestran las CL de  $\sigma_{xy}$  para distintos valores de  $b$ , incluyendo el aporte de cada microestructura, con distintas condiciones iniciales. Para las condiciones diluida y saturada, Figs. 4.33 y 4.34, se tiene el mismo comportamiento, mientras que en condiciones aleatorias Fig. 4.35, la magnitud de la respuesta se reduce significativamente y el aporte de la estructura  $\omega_4$  es insignifi-



**Figura 4.24:** Evolución de la concentración para diferentes  $\beta$ ,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

cante al esfuerzo.

En las Figs. 4.36 y 4.37 se muestran las **CL** de  $\sigma_{xy}$  y  $N_1$ , respectivamente, para diferentes valores de  $b$  y diferentes condiciones iniciales. Al reducir el valor de  $b$  se incrementan las fuerzas intermoleculares al igual que en el modelo FENE original, con la diferencia que la magnitud de la respuesta máxima se tiene a condiciones diluidas y la menor en condiciones aleatorias, este comportamiento se debe a las propiedades de cada microestructura, la estructura más simple es la que posee el tiempo de relajación y longitud de mancuerna más alto.

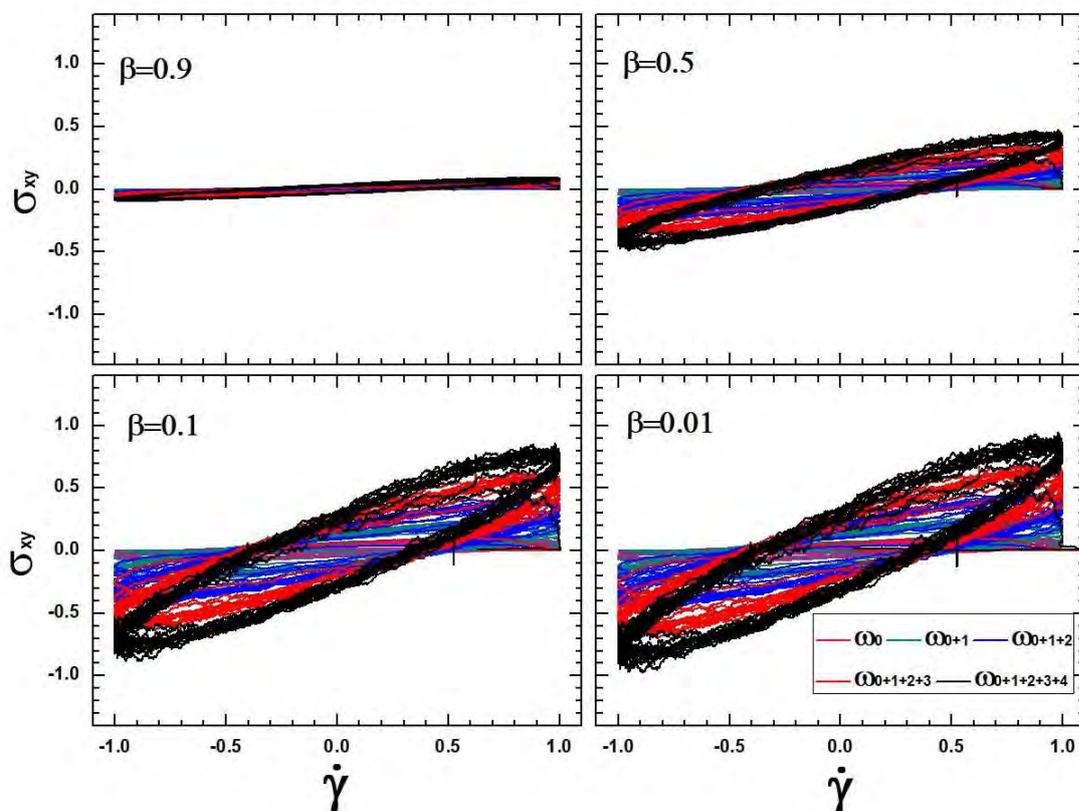


**Figura 4.25:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores  $\beta$  con un estado inicial diluido,  $De = 1$ ,  $Wi/De = 1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$ ,  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

#### 4.3.4. Efecto de $Wi$ para un esquema de microestructuras

Al igual que con el modelo FENE clásico, variaciones del  $Wi$  se relacionan directamente con el incremento de las fuerzas de arrastre por el incremento en  $\dot{\gamma}$ . La amplitud de deformación,  $Wi/De = \gamma_0$ , caracteriza cuando se tiene un régimen LAOS o SAOS, cuando se considera la interacción de microestructuras, cada una de éstas definidas con su tiempo y longitud características, el comportamiento individual y global del tensor de esfuerzos es muy diferente para las mismas condiciones de flujo. La Fig. 4.38 presenta la evolución de concentraciones con diferentes  $Wi$  para condiciones iniciales diluido, saturado y aleatorio. Para todas las condiciones iniciales se tiene la misma tendencia, con la diferencia que el tiempo necesario para alcanzar un régimen permanente, es menor para la condición diluida. Por otro lado, el cambio en  $Wi$  no afecta el comportamiento de las concentraciones, el caso de  $Wi = 7$ , produce inestabilidades numéricas (especialmente el caso saturado).

#### 4. RESULTADOS



**Figura 4.26:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores  $\beta$ , con un estado inicial saturado,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$ ,  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

Las Figs. 4.39, 4.40 y 4.41 presentan las CL de  $\sigma_{xy}$  para distintos valores de  $Wi$ , para cada microestructura, con distintas condiciones iniciales. Para los tres casos respecto al esfuerzo total aumenta la no linealidad al aumentar la relación  $Wi/De$ . En el esfuerzo cortante individual de cada microestructura, presenta además del incremento de la no linealidad, la formación de ciclos secundarios o autointersecciones. Estos ciclos ya se había encontrado para el caso del modelo FENE, donde se concluyó que para la formación de estos ciclos las condiciones eran, longitudes cortas y altas relaciones de  $Wi/De$ . Cuando se incorpora una cinética modelo microestructural estos ciclos se presentan a relaciones menores de  $Wi/De$  y la longitud no necesariamente tan corta, como considerar mancuernas rígidas. También se puede apreciar, la evolución del transitorio al régimen permanente para varios casos, este comportamiento ya ha sido analizado por Ptaszek et al (50), que lo relacionan con un efecto tixotrópico. Para el caso saturado con  $Wi = 7$ , las inestabilidades numéricas impiden alcanzar un permanente.

Las Figs. 4.42, 4.43 y 4.44 presentan las CL para  $N_1$  para distintos valores de  $Wi$ , para

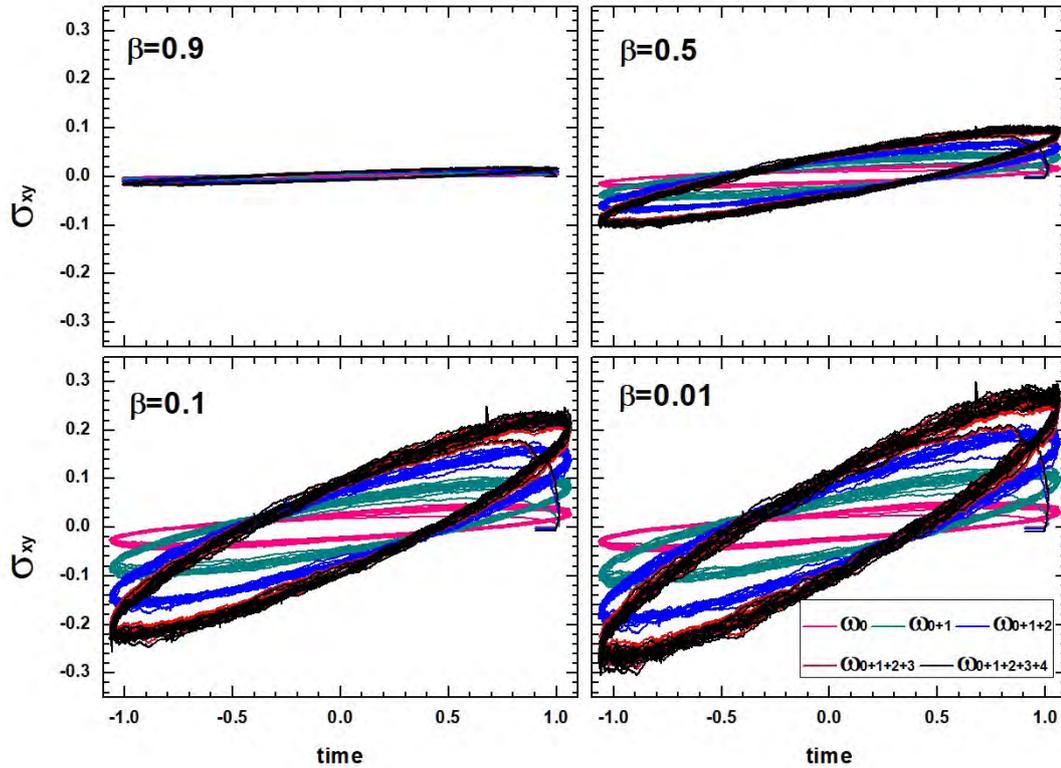


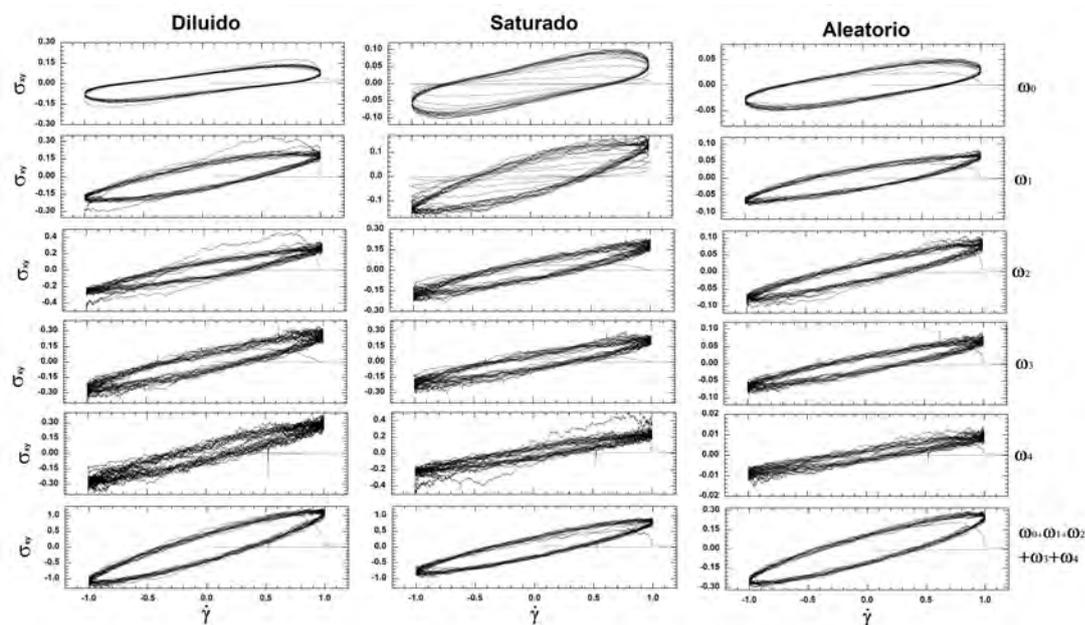
Figura 4.27: CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores  $\beta$ , con un estado inicial aleatorio,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$ ,  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

cada microestructura, con distintas condiciones iniciales. Se presentan no linealidades, el efecto tixotrópico, la pérdida de la simetría de las curvas, así como la formación de otro ciclo. Este último para el caso de condición inicial diluido.

#### 4.3.5. Efecto de las constantes cinéticas $A$ y $B$ para un esquema de microestructuras

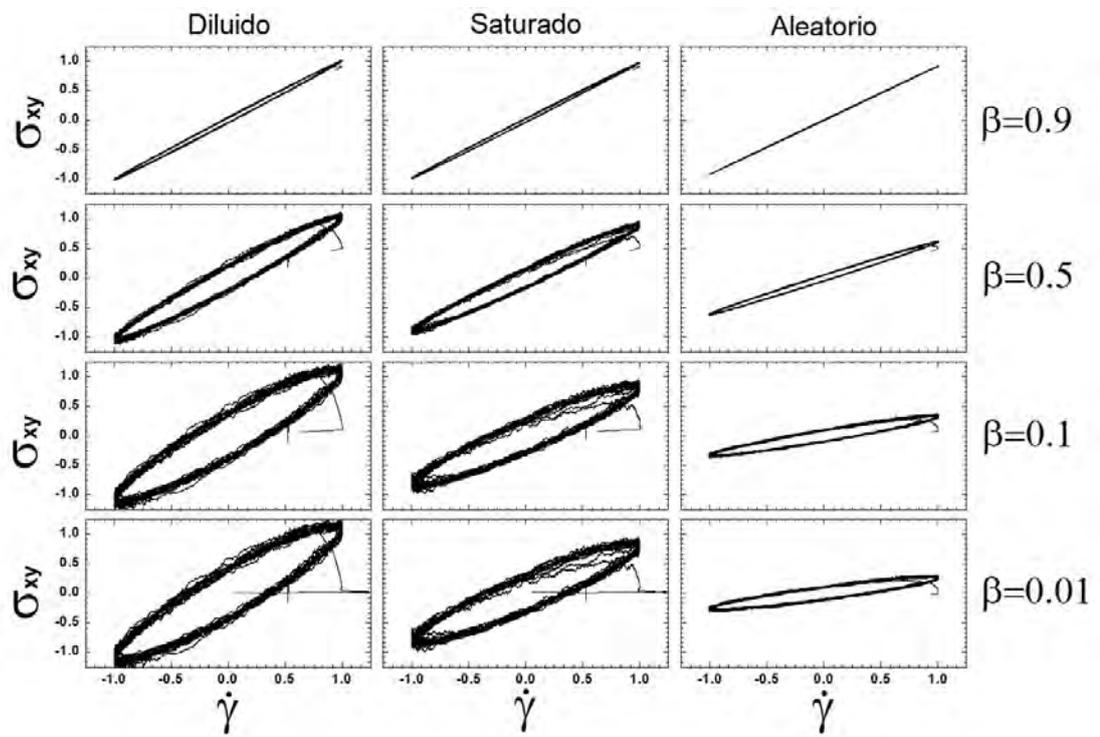
El efecto de las constantes cinéticas  $A$  y  $B$ , que controlan la rapidez de formación o destrucción de las microestructuras presentes en el sistema. La Fig. 4.45 presenta la evolución de concentraciones para distintas relaciones de  $A$  y  $B$  para las diferentes condiciones iniciales. Las Figs. 4.46, 4.47 y 4.48 presentan las CL de  $\sigma_{xy}$  modificando los valores de  $A$  y  $B$ , para cada microestructura. Las Figs. 4.49, 4.50 y 4.51 presentan las CL de  $N_1$  para distintas relaciones de las constantes cinéticas  $A$  y  $B$  de cada microestructura, con distintas condiciones. En estas figuras se muestra que  $N_1$  es dependiente de la cinética microestructural. Las especies más sensibles son  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$ , principal-

## 4. RESULTADOS



**Figura 4.28:** CL de  $\sigma_{xy}$  para  $\beta = 0.01$ , para diferentes estados iniciales con  $De = 1$ ,  $Wi/De = 1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$ ,  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

mente cuando  $A < B$ . Es importante notar que para este régimen LAOS ( $Wi/De = 7$ ), el cambio de las constantes cinéticas tiene efecto en las no linealidades, la tixotropía y la forma de la curva. Respecto a la curva se presenta otro ciclo secundario, que indica la competencia de los tiempos de relajación y del régimen LAOS con el tiempo cinético. Esto se concluye del caso particular, cuando  $A = 1$  y  $B = 10$ , que la estructura  $\omega_2$  de condiciones iniciales diluidas, presenta la formación de dos ciclos típicos.



**Figura 4.29:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores  $\beta$ , con diferentes estados iniciales,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

## 4. RESULTADOS

---

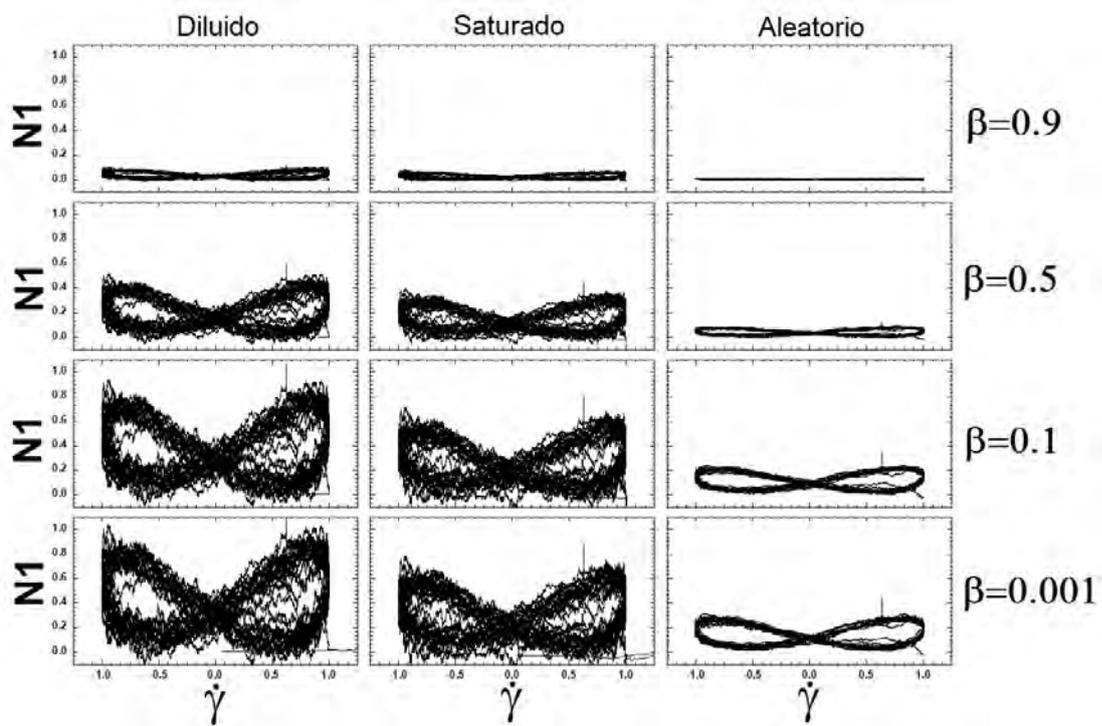
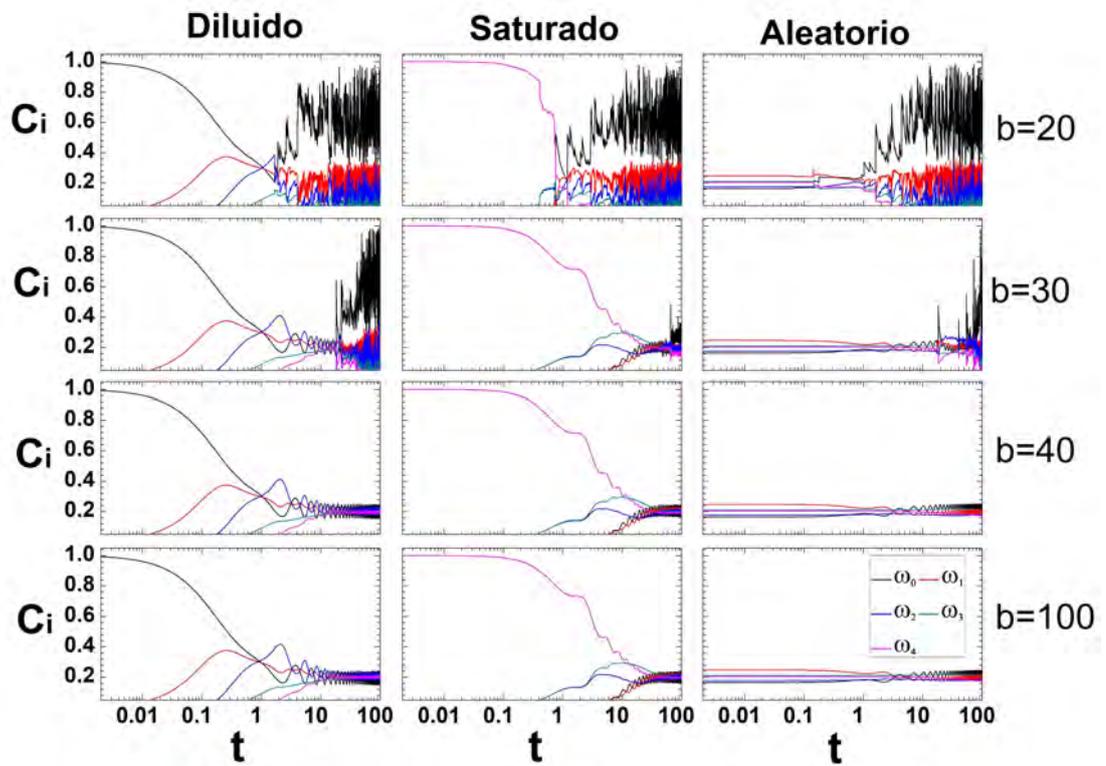
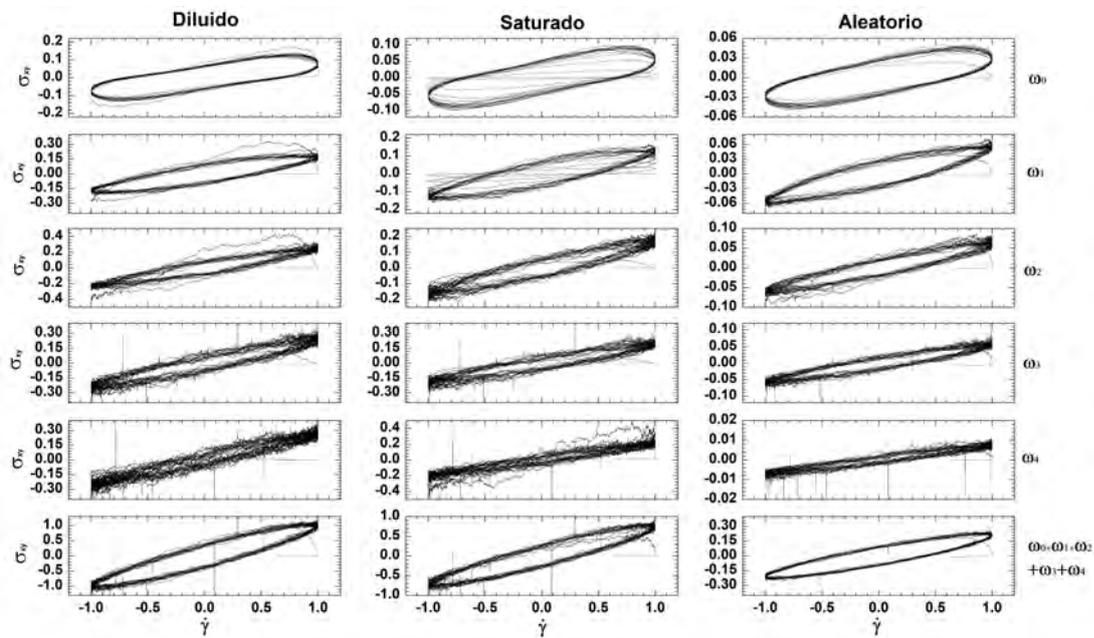


Figura 4.30: CL de  $N_1$  para diferentes valores  $\beta$ , con diferentes estados iniciales,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

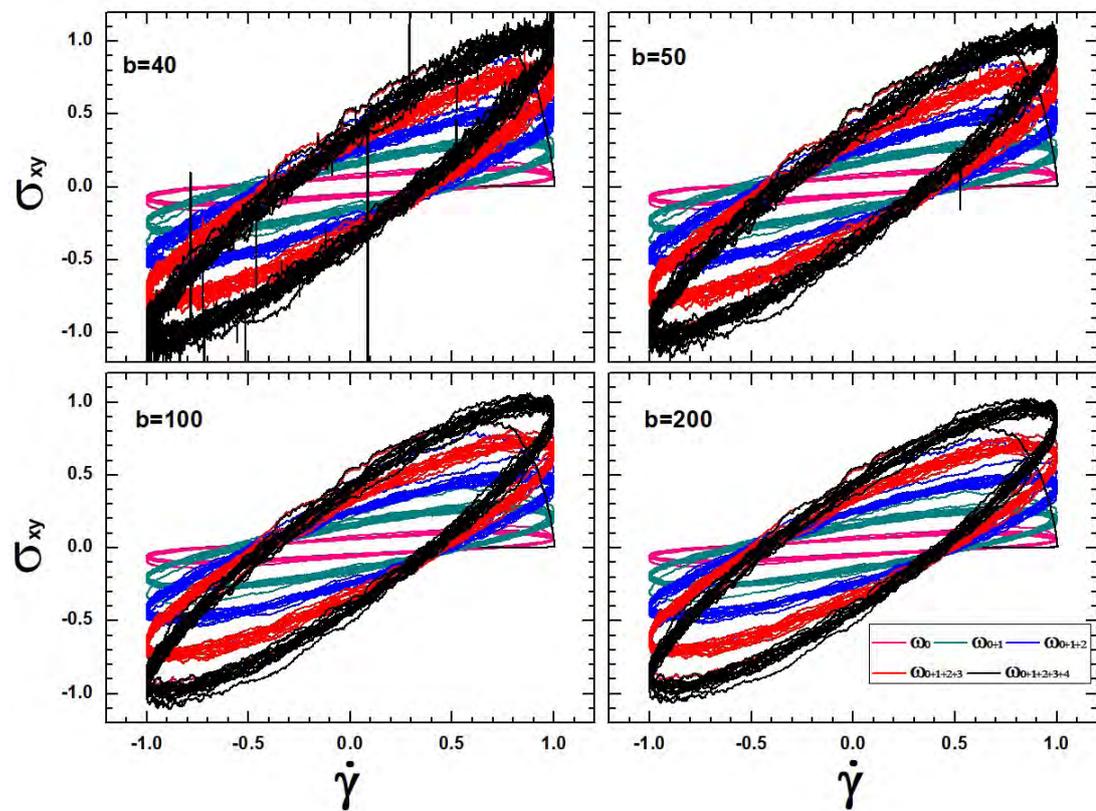


**Figura 4.31:** Evolución de la concentración para diferentes  $b$ , con diferentes estados iniciales para  $Wi/De = 5$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

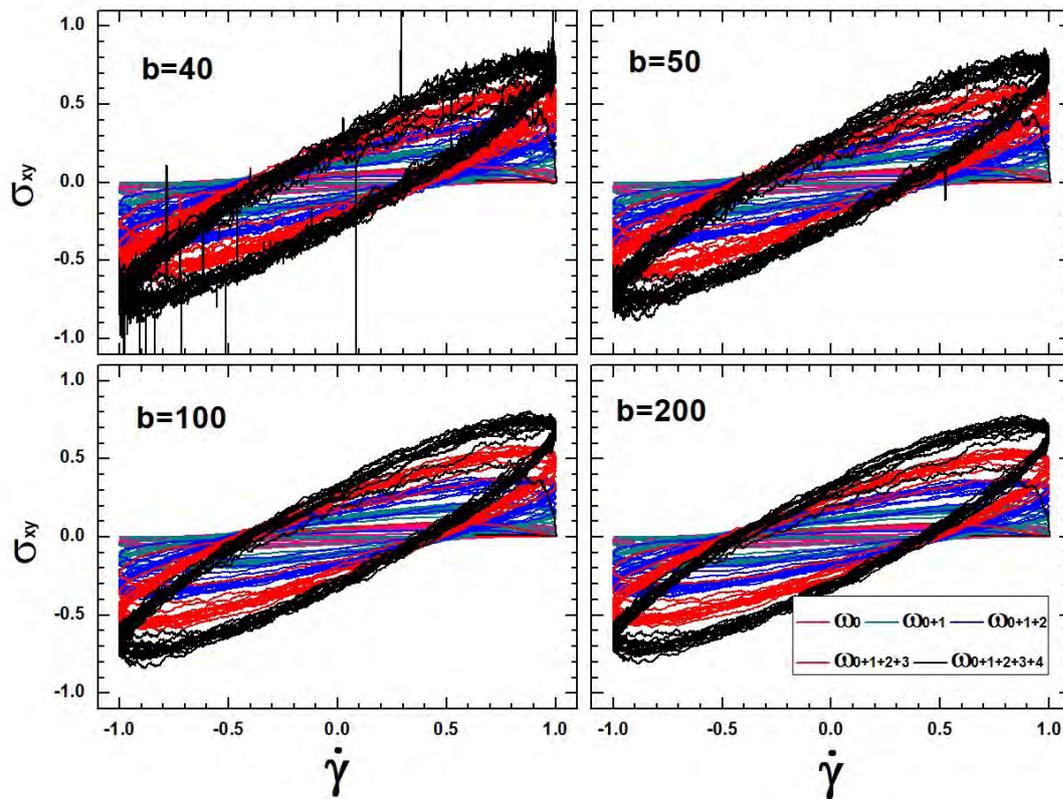
## 4. RESULTADOS



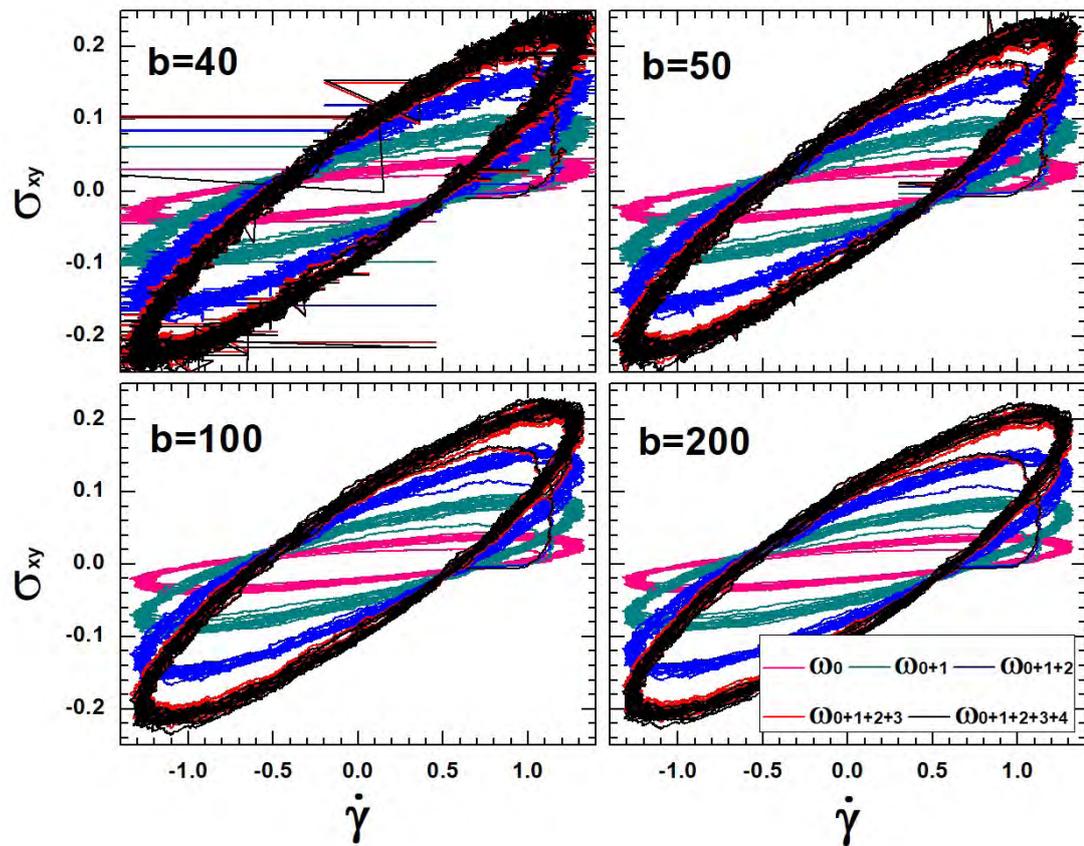
**Figura 4.32:** CL de  $\sigma_{xy}$  para  $b = 40$ , con  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .



**Figura 4.33:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores de  $b$ , con un estado inicial diluido,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .



**Figura 4.34:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores de  $b$ , con un estado inicial saturado,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .



**Figura 4.35:** Curvas de Lissajous de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores de  $b$ , con un estado inicial aleatorio,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

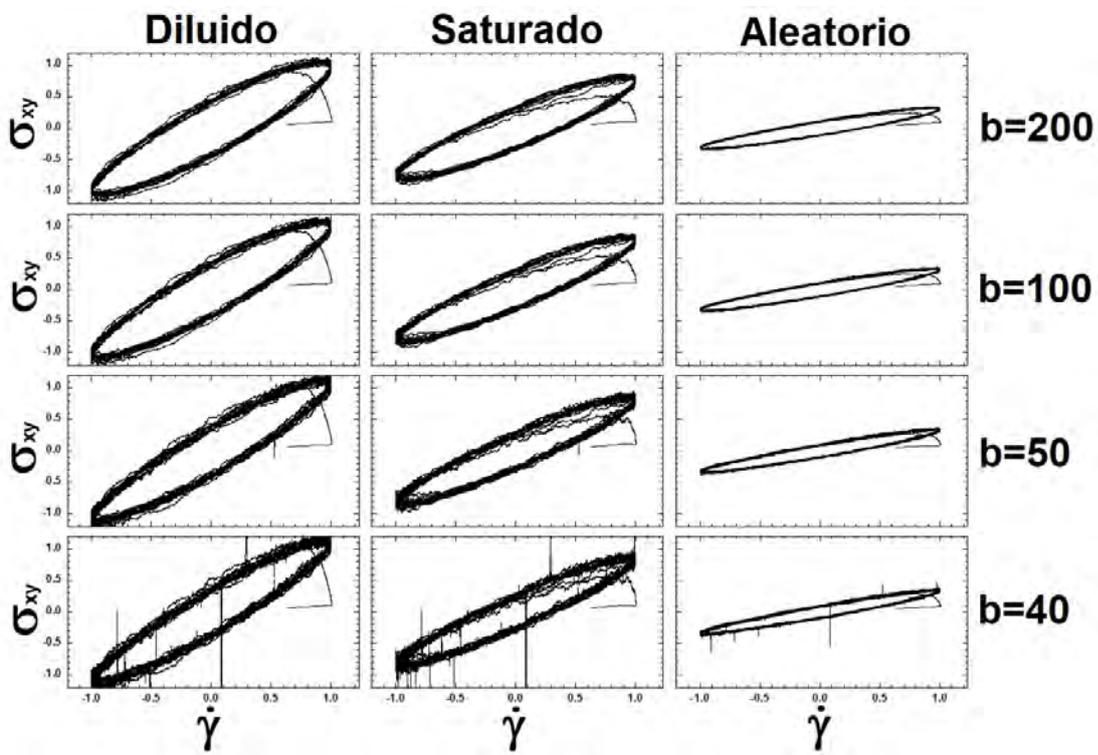


Figura 4.36: CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes  $b$ , con diferentes estados iniciales,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

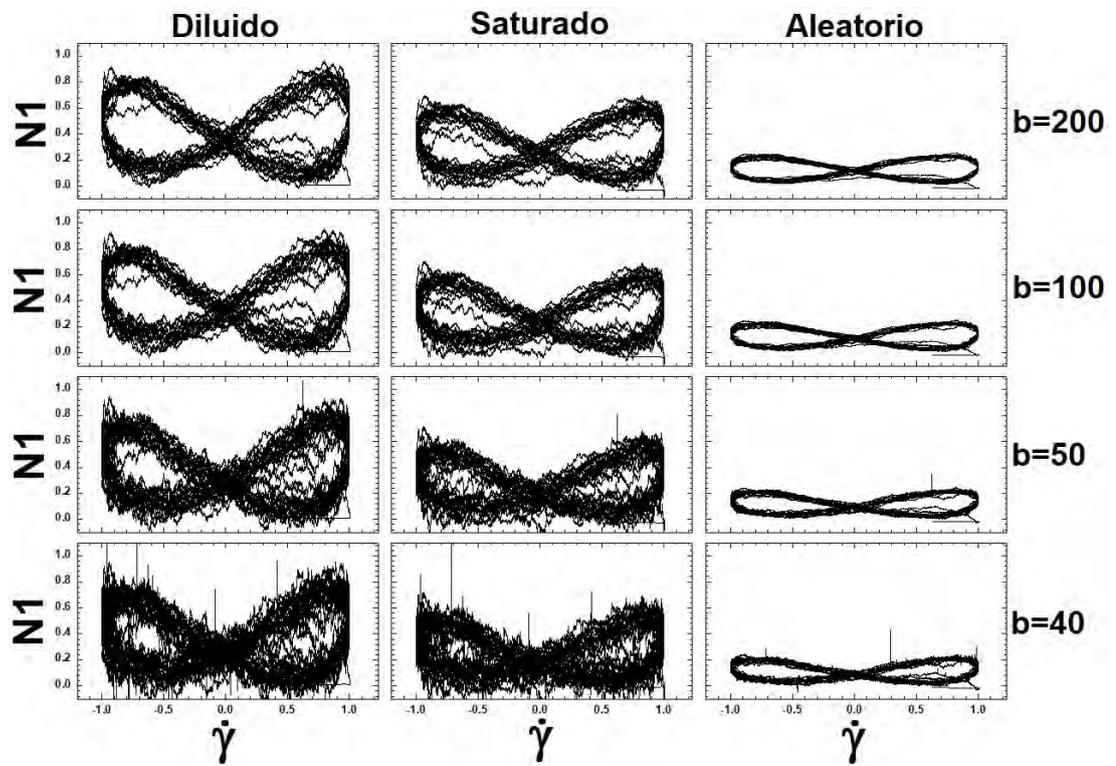


Figura 4.37: CL de  $N_1$  para diferentes  $b$ , con estados iniciales,  $Wi/De = 1$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

4. RESULTADOS

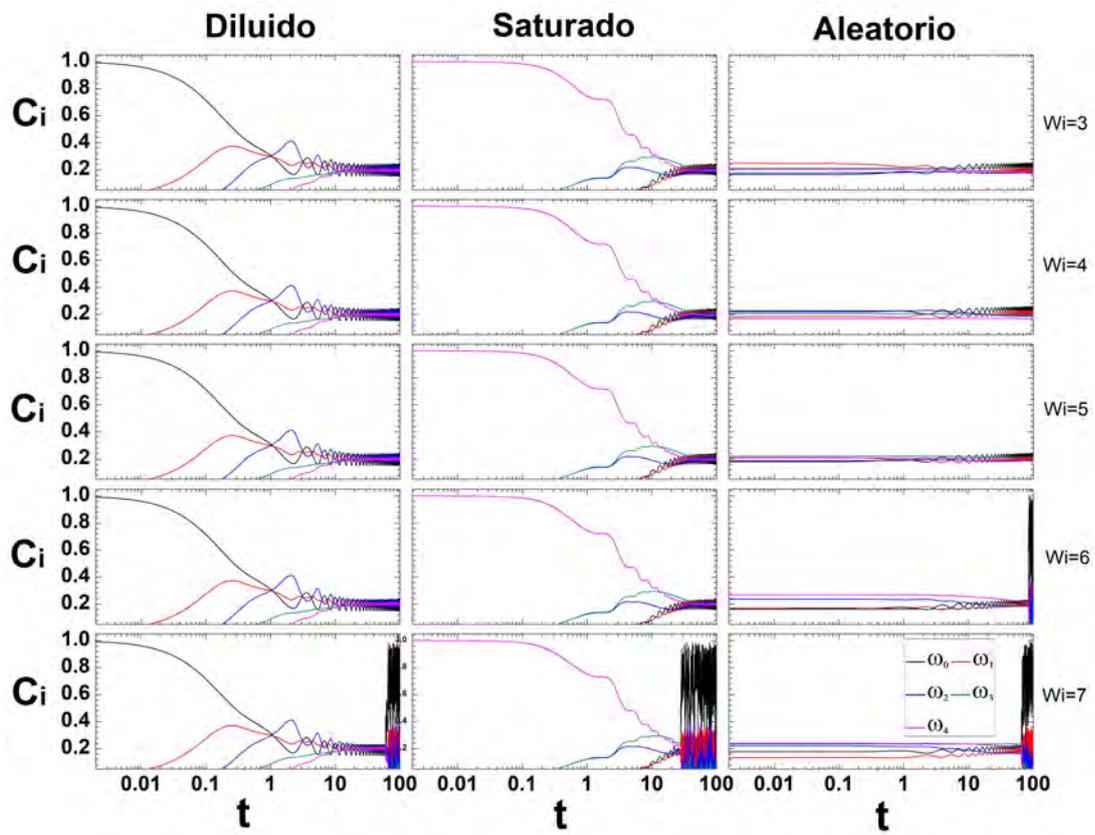
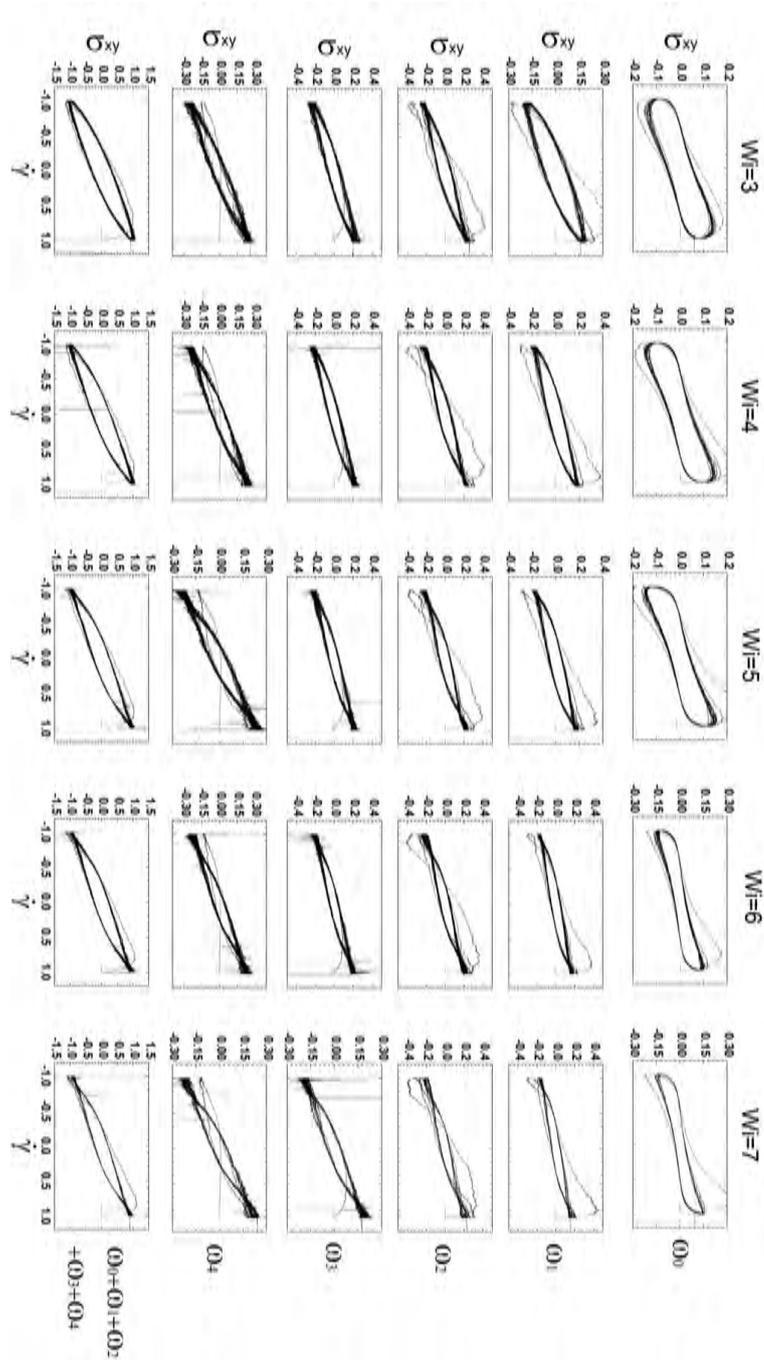
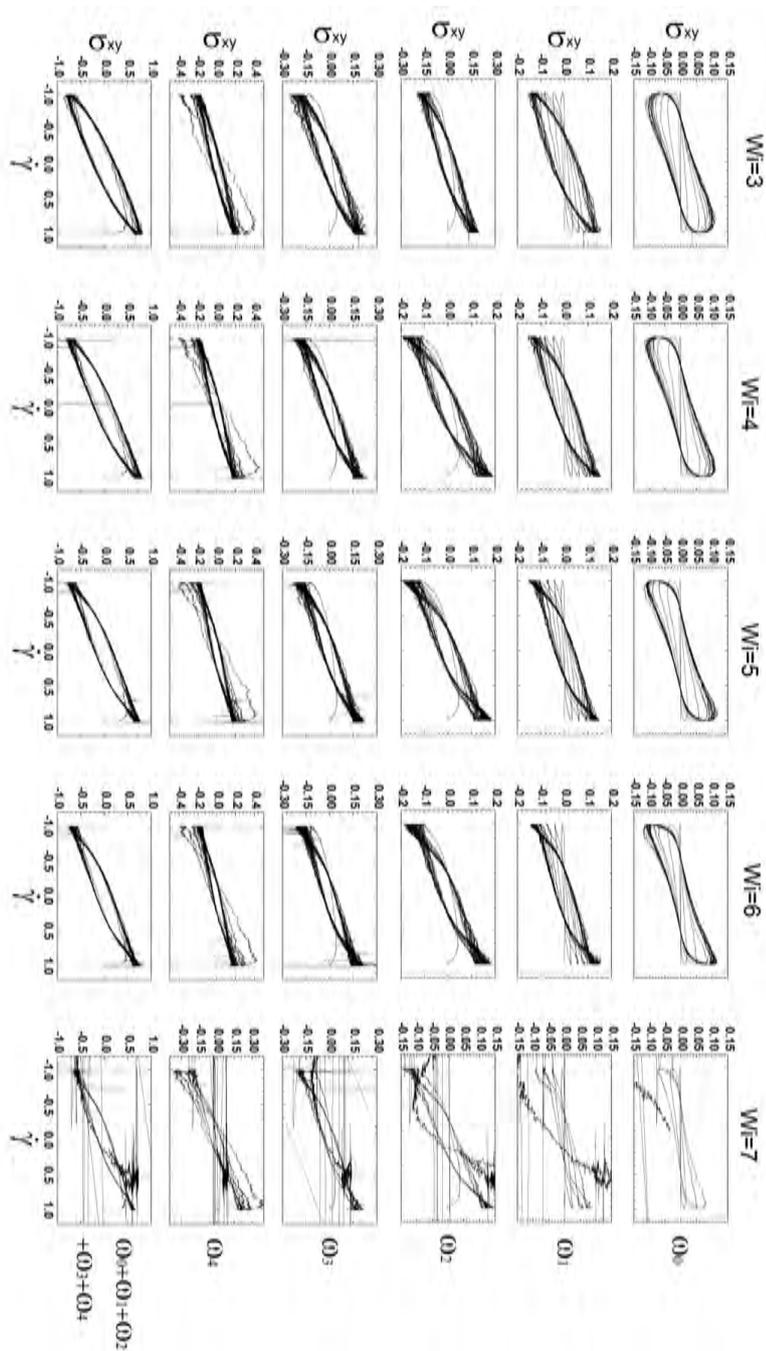


Figura 4.38: Evolución de concentración para diferentes  $Wi$  con  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$   $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

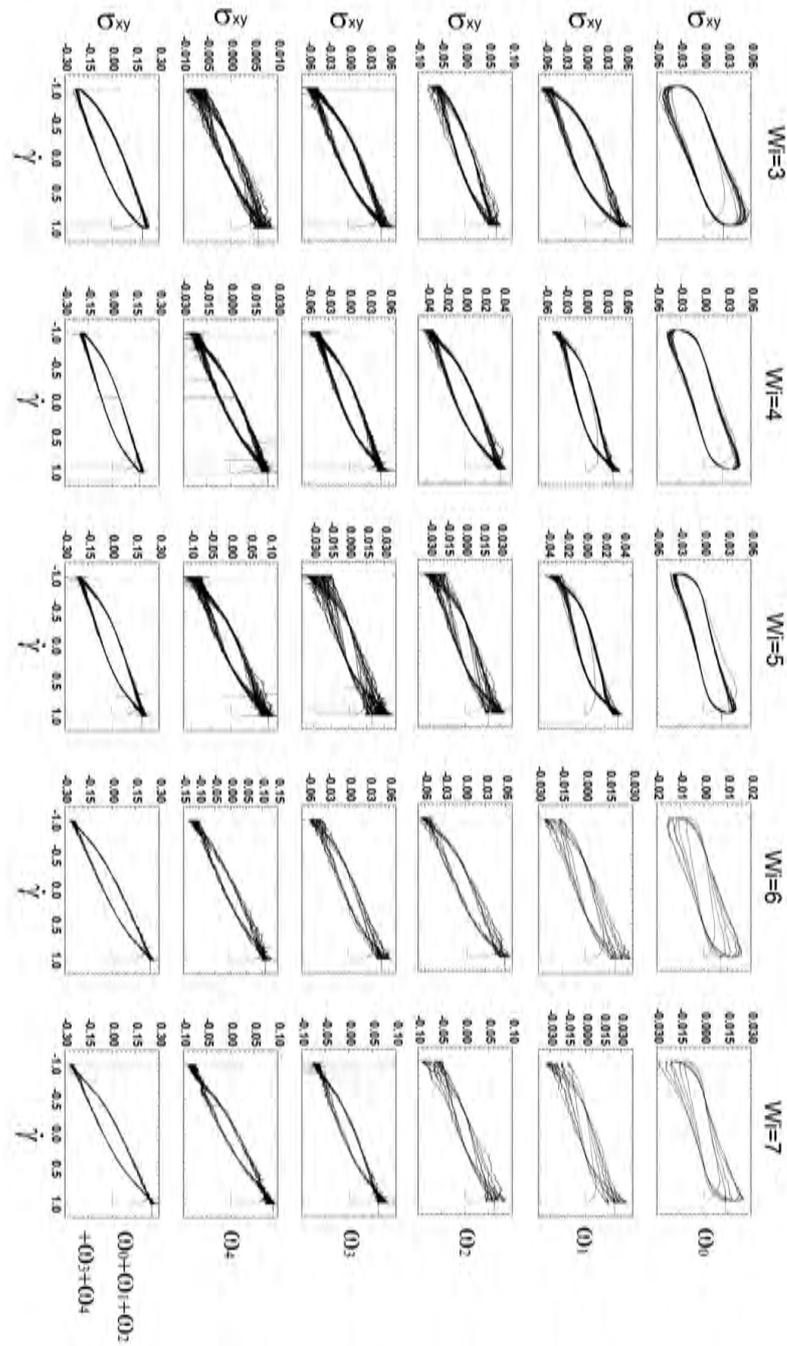


**Figura 4.39:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores de  $Wi$ , con un estado inicial diluido,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , los coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ , con  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

#### 4. RESULTADOS

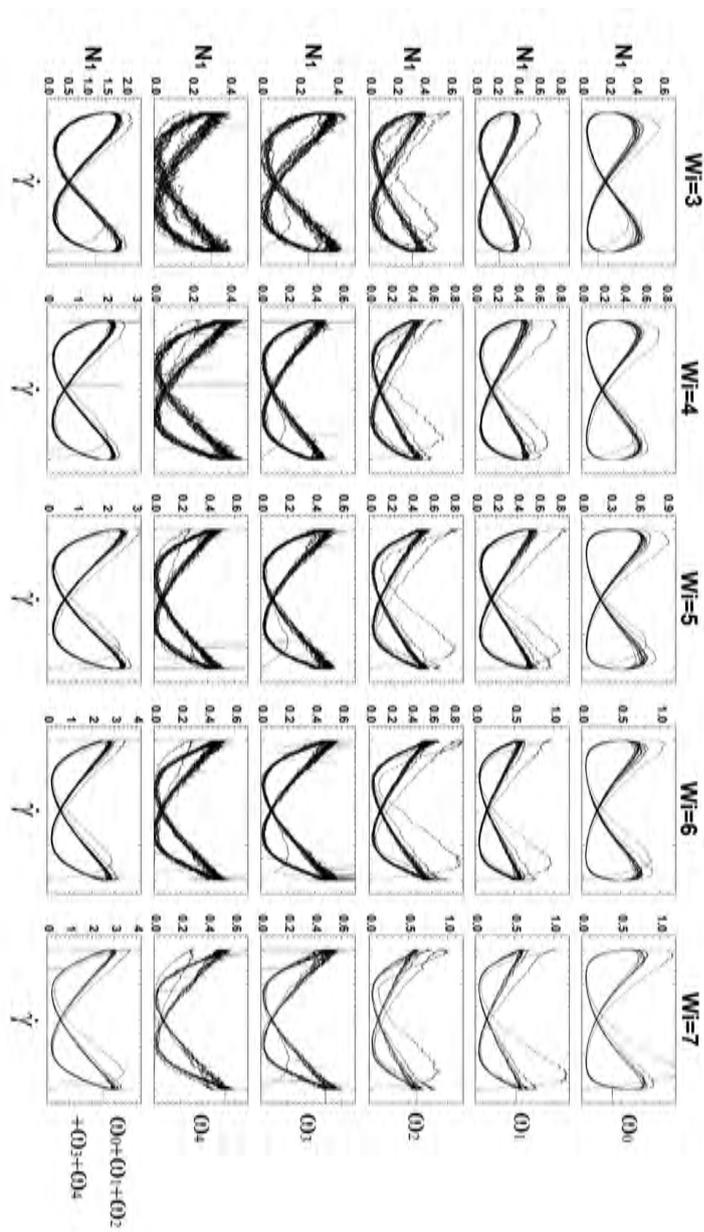


**Figura 4.40:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores de  $Wi$ , con un estado inicial saturado,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , los coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

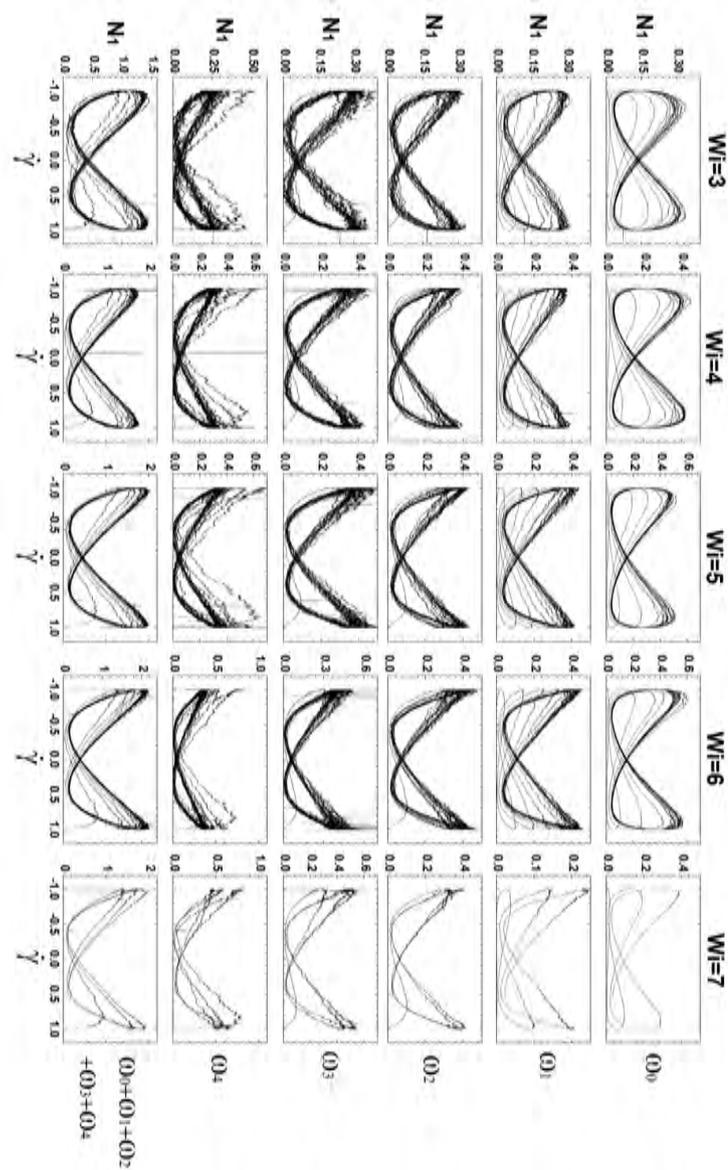


**Figura 4.41:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes valores de  $Wi$ , con un estado inicial aleatorio,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , los coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

## 4. RESULTADOS

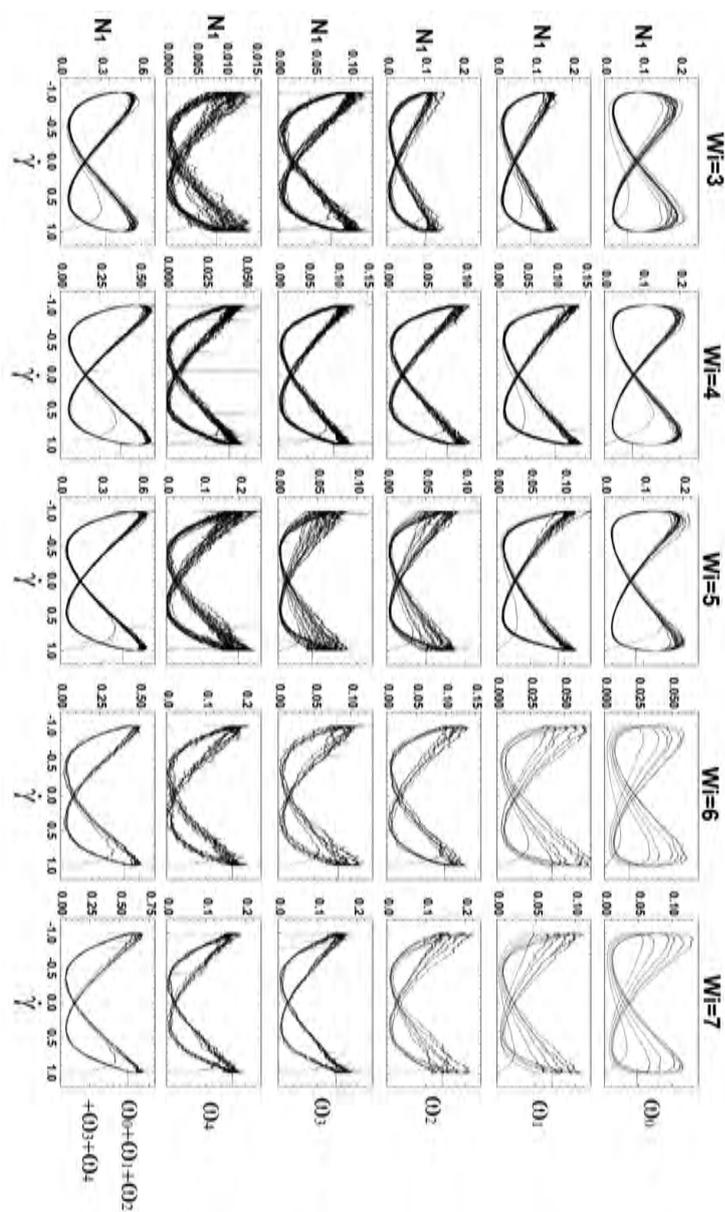


**Figura 4.42:** CL de  $N_1$  para diferentes valores de  $Wi$ , con un estado inicial diluido,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , los coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .



**Figura 4.43:** CL de  $N_1$  para diferentes valores de  $Wi$ , con un estado inicial saturado,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , los coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

#### 4. RESULTADOS



**Figura 4.44:** CL de  $N_1$  para diferentes valores de  $Wi$ , con un estado inicial aleatorio,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , los coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

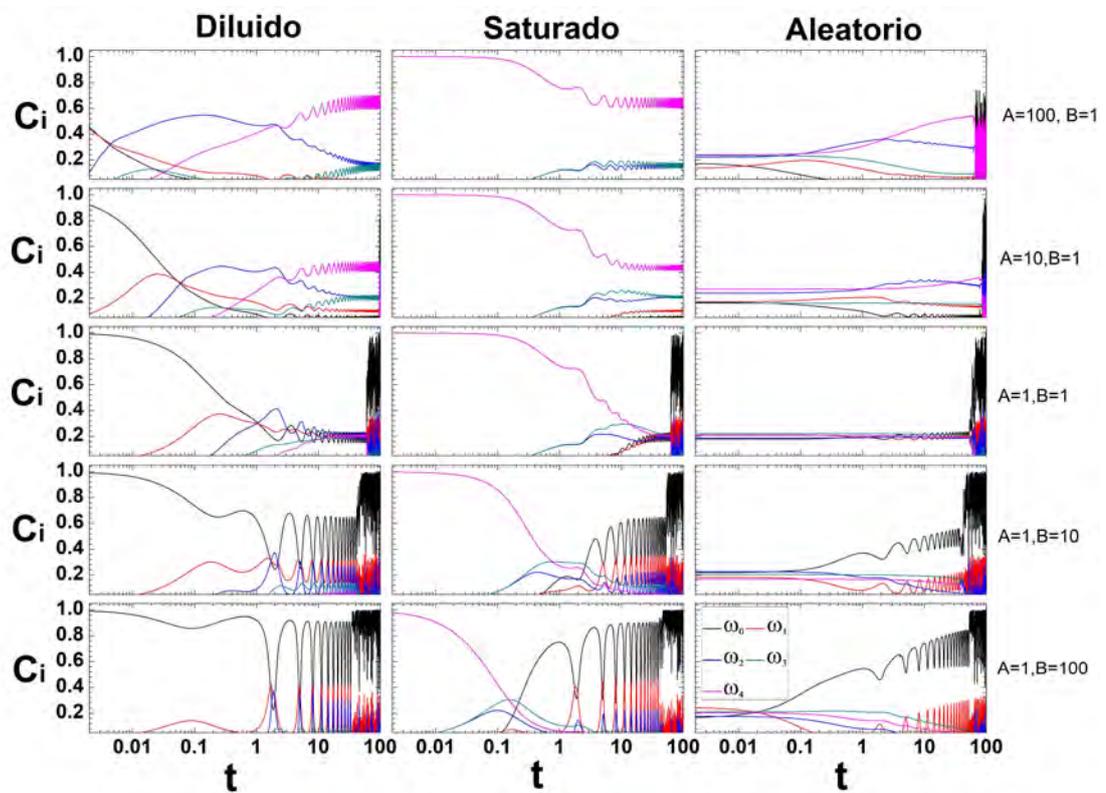
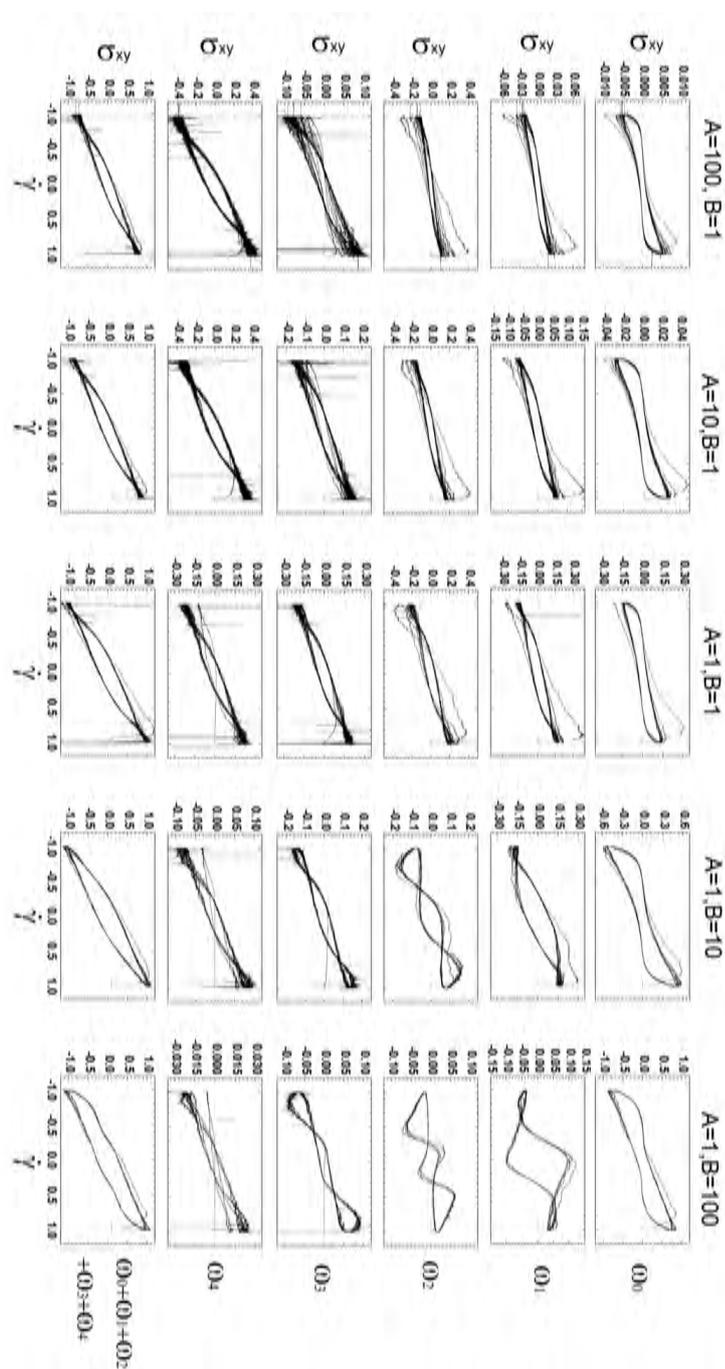
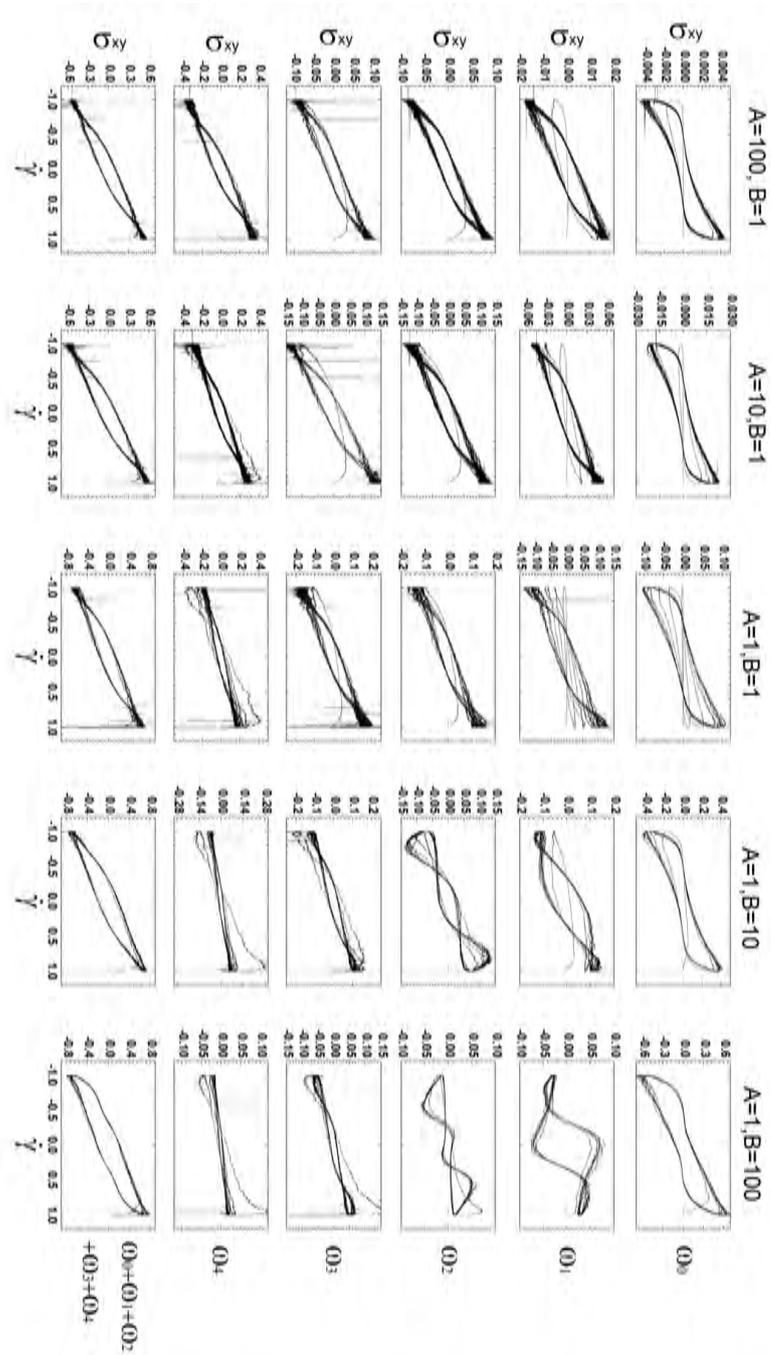


Figura 4.45: Evolución de concentración para diferentes relaciones de los coeficientes cinéticos  $A$  vs  $B$  con  $Wi = 7$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

## 4. RESULTADOS

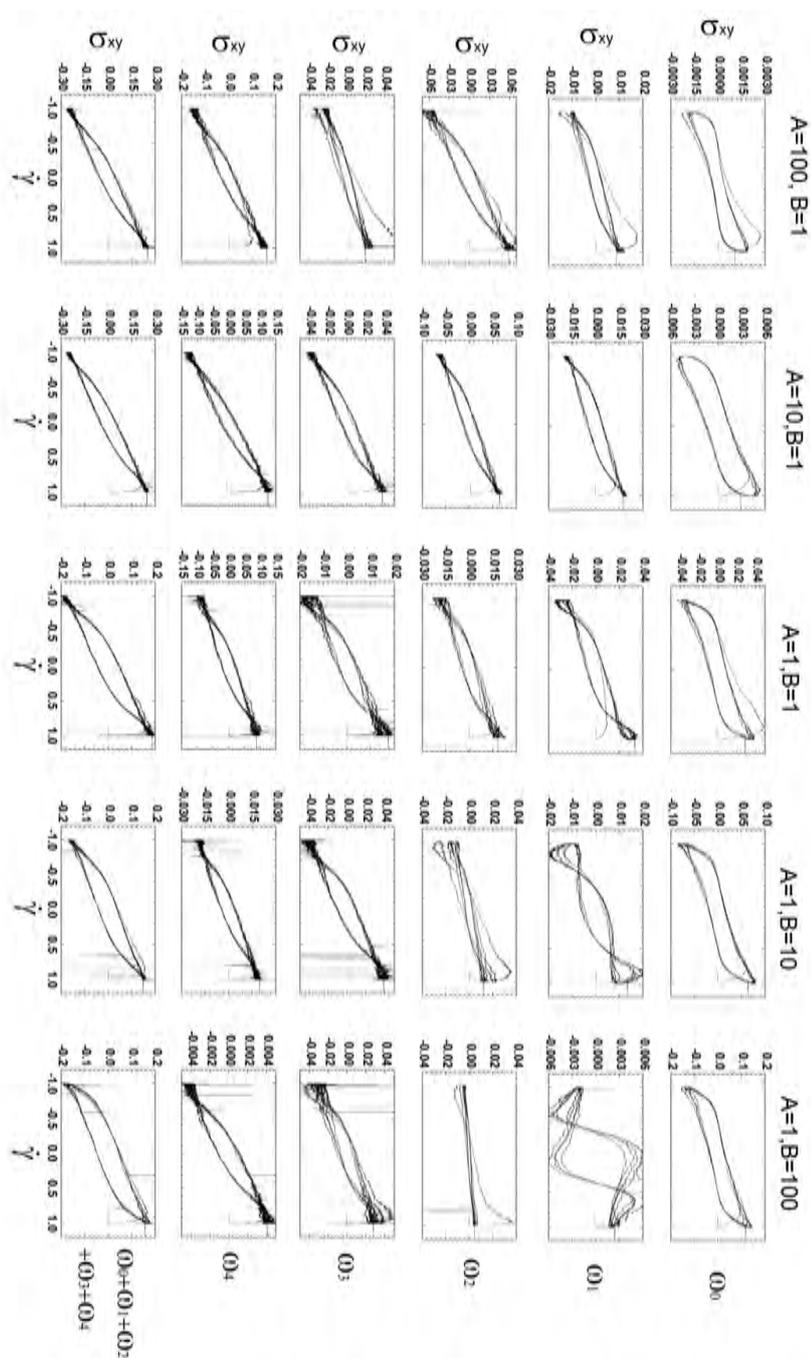


**Figura 4.46:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes relaciones de  $A$  vs  $B$ , con un estado inicial diluido,  $Wi = 7$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

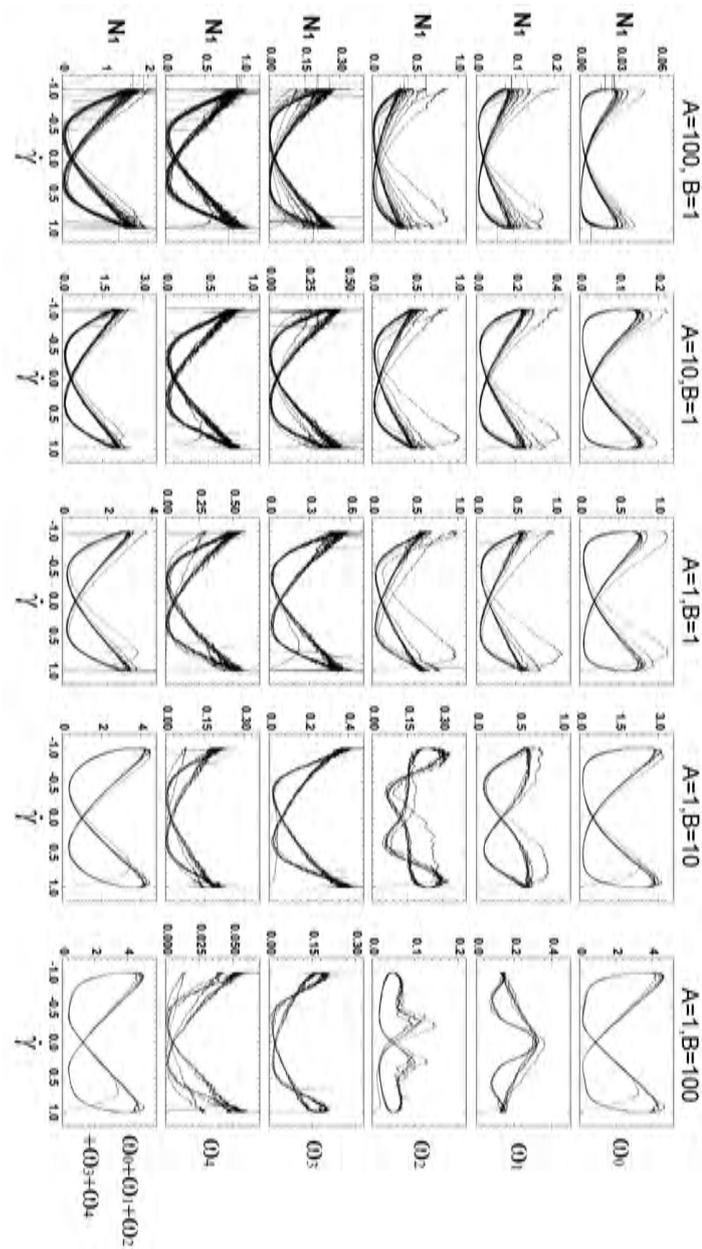


**Figura 4.47:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes relaciones de  $AvsB$  con un estado inicial saturado,  $Wi = 7$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

## 4. RESULTADOS

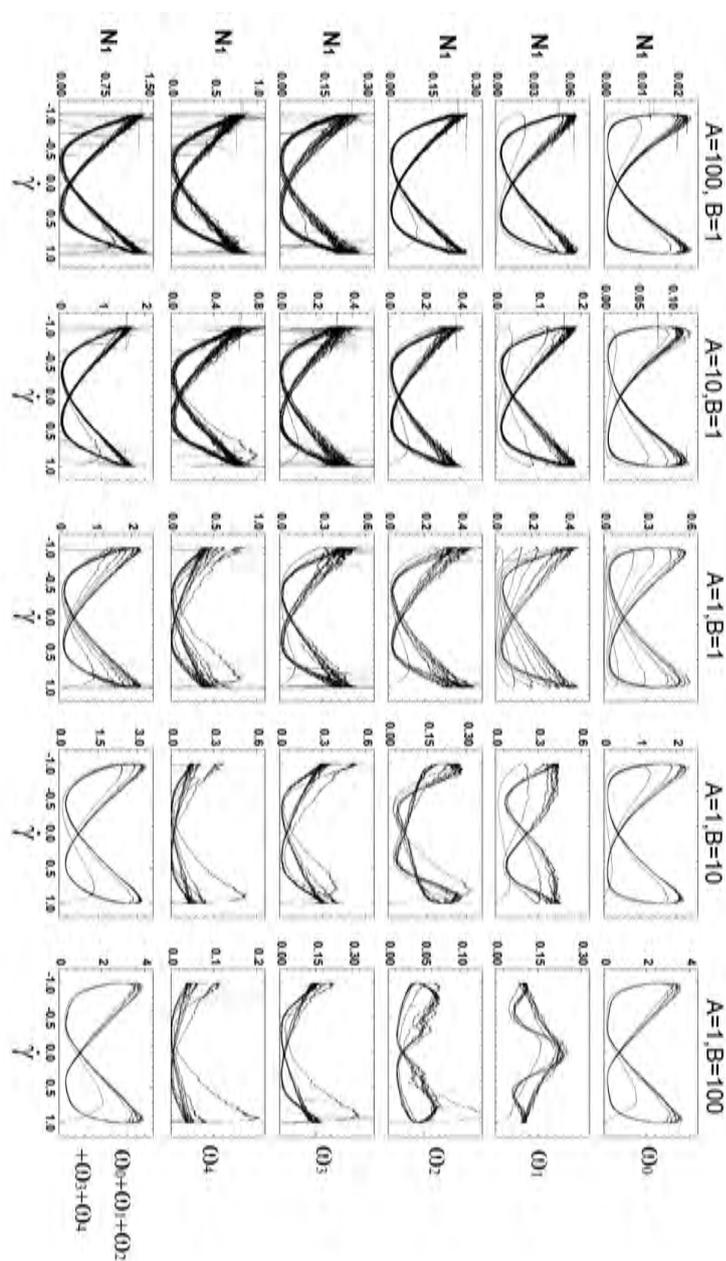


**Figura 4.48:** CL de  $\sigma_{xy}$  para diferentes relaciones de  $A$  vs  $B$  con un estado inicial aleatorio,  $Wi = 7$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

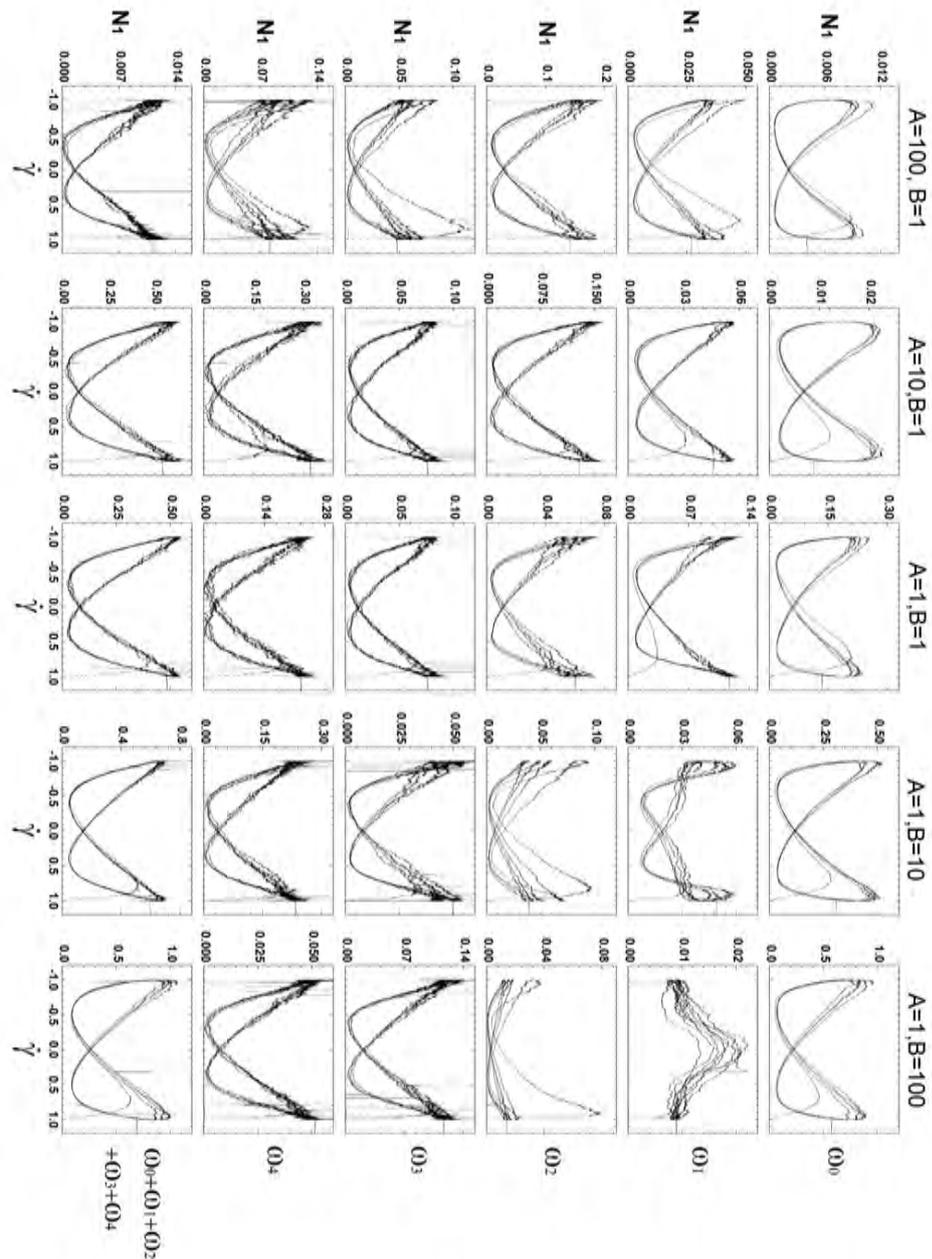


**Figura 4.49:** CL de  $N_1$  para diferentes relaciones de  $A$  vs  $B$ , con un estado inicial diluido,  $Wi = 7$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .

## 4. RESULTADOS



**Figura 4.50:** CL de  $N_1$  para diferentes relaciones de  $A$  vs  $B$  con un estado inicial saturado,  $Wi = 7$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .



**Figura 4.51:** CL de  $N_1$  para diferentes relaciones de  $AvsB$  con un estado inicial aleatorio,  $Wi = 7$ ,  $De = 1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $b = 50$ , coeficientes cinéticos  $A = 1$  y  $B = 1$ ,  $Re = 0.001$  y  $N_f = 1500$ .



## Conclusiones

---

En este trabajo de investigación se presenta, el modelado matemático y la simulación numérica de fluidos complejos en condiciones oscilatorias (SAOS y LAOS). Se utiliza una técnica multiescalas (BCFM) acoplada con modelos cinéticos (Hooke y FENE), posteriormente se incorpora el modelo de redes transitoria que considera una cinética microestructural.

El código numérico desarrollado se validó comparando los modelos de Oldroyd-B, Hooke y FENE para el flujo de corte simple, obteniendo resultados similares reportados en la literatura. Se analizó la influencia de las principales variables, tales como: la relación de viscosidad  $\beta$ , la longitud máxima de deformación  $b$ , los números adimensionales  $De$ ,  $Wi$ , su relación  $Wi/De$  y las constantes cinéticas  $A$  y  $B$ .

La relación de viscosidad  $\beta$  describe adecuadamente el comportamiento viscoso ( $\beta \rightarrow 1$ ) y elásticos ( $\beta \rightarrow 0$ ). Para valores más bajos de  $\beta$  la contribución elástica es dominante, la forma elíptica de las **CL** característica de un fluido viscoelástico en régimen lineal, está presente. La linealidad del sistema es independiente del valor  $\beta$ .

Una de las principales variables del modelo es la longitud de extensión máxima  $b$ , para el modelo de Hooke no hay un cambio significativo que incremente  $Wi/De$  y el comportamiento es periódico. Al reducir  $b$ , la respuesta al esfuerzo cortante aumenta su no linealidad, un hallazgo importante de este modelo que puede predecir que el comportamiento es aperiódico, reportado experimentalmente en la literatura. Para un esquema con interacción microestructural al reducir el valor de  $b$  se incrementan las fuerzas intermoleculares al igual que en el modelo FENE original, con la diferencia que la magnitud de la respuesta depende de las condiciones iniciales de concentración, la presencia de inestabilidades numéricas se presentan cuando  $b < 40$ .

La elasticidad es directamente proporcional al  $Wi$ . Las **CL** de  $\sigma$  en función de  $\gamma$  toman una forma de bandera, previamente reportados en resultados analíticos y experimentales reportada en la literatura. El número adimensional  $De$ , contiene la competencia

## 5. CONCLUSIONES

---

de fuerzas de arrastre (debido a  $\omega$ ) y la elasticidad. Para valores más bajos de  $De$ , se incrementan tanto las interacciones intermoleculares como el tiempo necesario para alcanzar el estado periódico. Se concluye que  $De$  involucra los tiempos característicos macroscópicos y microscópicos de este modelo.

La relación  $Wi/De$  define las condiciones de flujo, de acuerdo al modelo los valores más bajos de  $De$  producen una mayor interacción molecular que se manifiesta en el aumento de ruido en la respuesta. Los valores más altos de  $De$  reducen la movilidad molecular y la respuesta de salida se reduce. Un hallazgo importante es la la formación de ciclos secundarios o autointersecciones en las **CL** para  $\sigma$  en función de  $\dot{\gamma}_{xy}$ . Para un fluido FENE es necesario que la extensión máxima de las cadenas sea corta ( $b < 30$ ), además de una larga amplitud de oscilación ( $Wi/De > 10$ ). Para un esquema de microestructuras el esfuerzo cortante individual de cada microestructura, puede presentar comportamientos no lineales, la formación de ciclos secundarios o autointersecciones se presentan a menores relaciones de ( $Wi/De \leq 3$ ), aún cuando estos no se presenten en la respuesta total. La evolución del transitorio al régimen permanente para puede variar al modificar la amplitud de oscilación, este comportamiento se relaciona con un efecto tixotrópico. Para el caso saturado con  $Wi = 7$ , las inestabilidades numéricas impiden alcanzar un permanente.

Las condiciones iniciales de concentración son fundamentales para la evolución del sistema. Para la condición inicial con todas las concentraciones presentes la respuesta presenta una magnitud menor que para un estado inicial compuesto únicamente de una sola microestructura (sea  $\omega_0$  o  $\omega_4$ ). Siendo el estado diluido (formado únicamente por  $\omega_0$ ) cuando se tiene la mayor magnitud en la respuesta. Por el contrario, a excepción de las constantes cinéticas  $A$  y  $B$ , se observa que la evolución en la microestructura es independiente de los parámetros  $\beta$ ,  $b$ ,  $De$  y  $Wi$ , siendo sólo afectada por las condiciones iniciales.

Las constantes cinéticas tienen un gran impacto en el comportamiento de las no linealidades, la tixotropía y la forma de la **CL**. Las especies más sensibles son  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$ , principalmente cuando  $A < B$ . Se presenta la formación de ciclos secundarios, que indica la competencia de los tiempos de relajación y del régimen LAOS con el tiempo cinético. Esto se concluye del caso particular, cuando  $A = 1$  y  $B = 10$ , que la estructura  $\omega_2$  presenta la formación de dos ciclos atípicos, tanto para  $\sigma_{xy}$  como  $N_1$ .

El método ha demostrado su eficacia para describir fluidos complejos en condiciones LAOS utilizando un enfoque multiescala, que abre una ventana para que la ciencia y la industria realicen el análisis de fluidos complejos de una manera más económica. Este método demostró su eficiencia para describir fluidos viscoelásticos con microestructura en el régimen LAOS, para una investigación adicional se podría considerar condiciones de flujo y geometrías más complejas, así como un estudio más profundo de la formación de ciclos secundarios.

## Bibliografía

---

- [1] R. G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, 2006. [1](#)
- [2] A. P. Deshpande, J. M. Krishnan, and P. B. S. Kumar. *Rheology of complex fluids*. Springer-Verlag New York, 2010. [1](#), [15](#)
- [3] R. B. Bird, F. C. Curtiss, C. Robert Armstrong, and H. Ole. *Dynamics of Polymeric Liquids. Vol. 1, 2nd Ed. : Fluid Mechanics*. Wiley-Interscience, 1987. [1](#), [6](#)
- [4] R. B. Bird, F. C. Curtiss, C. R. Armstrong, and H. Ole. *Dynamics of Polymeric Liquids. Vol. 2, 2nd Ed. : Kinetic theory*. Wiley-Interscience, 1987. [1](#), [7](#), [8](#)
- [5] Robert G. Owens and T. Phillips. *Computational Rheology*. Imperial College Press, 2002. [1](#), [6](#), [29](#)
- [6] K. Walters. *Rheometry*. Springer U.S., 1975. [6](#), [15](#)
- [7] M. Fixman. Simulation of polymer dynamics. i. general theory. *The Journal of Chemical Physics*, 1978. [6](#)
- [8] P. Biller and F. Petruccione. The flow of dilute polymer solutions in confined geometries: a consistent numerical approach. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 25(3):347 – 364, 1987. [6](#)
- [9] F. Petruccione and P. Biller. A consistent numerical analysis of the tube flow of dilute polymer solutions. *Journal of Rheology*, 32(1):1–21, 1988. [6](#)
- [10] Y. Fan and M. J. Crochet. High-order finite element methods for steady viscoelastic flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 57(2):283 – 311, 1995. [6](#)
- [11] H. R. Warner. Kinetic theory and rheology of dilute suspensions of finitely extendible dumbbells. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11(3):379–387, 1972. [6](#), [7](#), [33](#)
- [12] H. C. Öttinger, B. H. A. A. Van Den Brule, and M. A. Hulsen. Brownian configuration fields and variance reduced connffessit. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1997. [6](#), [8](#)

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [13] M. A. Hulsen, A. P. G. Van Heel, and B. H. A. A. Van Den Brule. Simulation of viscoelastic flows using brownian configuration fields. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1997. [6](#), [8](#)
- [14] A. Lozinski and C. Chauvière. A fast solver for fokker–planck equation applied to viscoelastic flows calculations: 2d fene model. *Journal of Computational Physics*, 189(2):607 – 625, 2003. [6](#), [7](#), [8](#)
- [15] T.N. Phillips and K.D. Smith. A spectral element approach to the simulation of viscoelastic flows using brownian configuration fields. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 138(2):98 – 110, 2006. [7](#), [8](#), [24](#), [29](#)
- [16] R. O. Vargas, O. Manero, and T. N. Phillips. Viscoelastic flow past confined objects using a micro–macro approach. *Rheologica Acta*, 48(4):373 – 395, May 2009. [7](#), [8](#), [24](#)
- [17] S. L. Anna and G. H. McKinley. Effect of a controlled pre-deformation history on extensional viscosity of dilute polymer solutions. *Rheologica Acta*, 47(8):841–859, Nov 2008. [7](#)
- [18] B. H.A.A. Van den Brule. Brownian dynamics simulation of finitely extensible bead-spring chains. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 47(C):357–378, 1993. [7](#)
- [19] H. C. Öttinger. *Stochastic processes in polymeric fluids : tools and examples for developing simulation algorithms / Hans Christian Öttinger*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996. [8](#), [24](#), [25](#), [26](#)
- [20] M. S. Green and A. V. Tobolsky. A new approach to the theory of relaxing polymeric media. *Journal of Chemical Physics*, 1946. [10](#)
- [21] A. S. Lodge. A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 1956. [10](#)
- [22] M. Yamamoto. The visco-elastic properties of network structure i. general formalism. *Journal of the Physical Society of Japan*, 11(4):413–421, 1956. [10](#)
- [23] M. Yamamoto. The visco-elastic properties of network structure ii. structural viscosity. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(10):1148–1158, 1957. [10](#)
- [24] M. Yamamoto. The visco-elastic properties of network structure iii. normal stress effect (weissenberg effect). *Journal of the Physical Society of Japan*, 13(10):1200–1211, 1958. [10](#)
- [25] E. P. Vrahopoulou and A. J. McHugh. A consideration of the yamamoto network theory with non-gaussian chain segments. *Journal of Rheology*, 31(5):371–384, 1987. [10](#)

- 
- [26] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks: Part 1. non-linear stationary viscoelasticity. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43(2):247 – 271, 1992. [10](#)
- [27] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks: Part 2. dynamic mechanical moduli. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43(2):273 – 288, 1992. [10](#)
- [28] E. Rincón, A.E. Chávez, R. Herrera, and O. Manero. Rheological modelling of complex fluids: A transient network model with microstates. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 131(1):64 – 77, 2005. [10](#), [11](#), [13](#), [41](#)
- [29] O. Manero, J. E. Puig, F. Bautista, and J. P. Garcia-Sandoval. Nonlinear viscoelasticity of complex fluids: A kinetic network model. *Rheologica Acta*, 54(1):53–67, Jan 2015. [10](#), [11](#)
- [30] V. H. Ferrer, A. Gómez, J. A. Ortega, O. Manero, E. Rincón, F. López-Serrano, and R. O. Vargas. Modeling of complex fluids using micro-macro approach with transient network dynamics. *Rheologica Acta*, 56(5):445–459, May 2017. [10](#), [11](#), [13](#), [30](#), [41](#), [42](#)
- [31] K. Hyun, M. Wilhelm, C. O. Klein, K. Soo Cho, J. Gun Nam, K. Hyun Ahn, S. Jong Lee, Randy H. Ewoldt, and G. H. McKinley. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (laos). *Progress in Polymer Science*, 36(12):1697 – 1753, 2011. [15](#), [16](#), [17](#), [35](#)
- [32] A. J. Giacomin and J. M. Dealy. A new rheometer for molten plastics. *S.P.E. Tech. Papers*, 32(8):711–714, 1986. [15](#)
- [33] A. J. Giacomin. *A sliding plate melt rheometer incorporating a shear stress transducer*. PhD Thesis, McGill University, 1987. [15](#)
- [34] A. J. Giacomin, T. Samurkas, and J. M. Dealy. A novel sliding plate rheometer for molten plastics. *Polymer Engineering and Science*, 29(8):499–504, 1989. [15](#), [16](#)
- [35] X. Fan and R. B. Bird. A kinetic theory for polymer melts vi. calculation of additional material functions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 15(3):341 – 373, 1984. [15](#)
- [36] J. G. Oakley, A. J. Giacomin, and J. A. Yosick. Molecular origins of nonlinear viscoelasticity. *Microchimica Acta*, 130(1):1–28, Mar 1998. [15](#)
- [37] P. R. de Souza Mendes and R. L. Thompson. A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids. *Rheologica Acta*, 52(7):673–694, 2013. [15](#), [16](#), [17](#), [31](#), [39](#)
- [38] K. Hyun, S. Heun Kim, K. Hyun Ahn, and S. Jong Lee. Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 107(1):51–65, 2002. [15](#), [16](#)

- [39] J. A. Kornfield. *Measurement and Theory of the Dynamics of Polydisperse Polymer Melts*. PhD Thesis, Stanford University, 1989. [15](#)
- [40] J. A. Kornfield, G. G. Fuller, and D. S. Pearson. Third normal stress difference and component relaxation spectra for bidisperse melts under oscillatory shear. *Macromolecules*, 24(19):5429–5441, 1991. [15](#)
- [41] M. J. Reimers. *Sliding plate rheometer studies of concentrated polystyrene solutions*. PhD Thesis, McGill University, 1989. [15](#)
- [42] C. Saengow, A. J. Giacomin, and C. Kolitawong. Exact analytical solution for large-amplitude oscillatory shear flow. *Macromolecular Theory and Simulations*, 24(4):352 – 392, 2015. [15](#), [16](#), [17](#), [36](#), [39](#)
- [43] R. B. Bird, A. J. Giacomin, A. M. Schmalzer, and C. Aumnate. Dilute rigid dumbbell suspensions in large-amplitude oscillatory shear flow: Shear stress response. *Journal of Chemical Physics*, 140(7):074904–1 – 074904–16, 2014. [15](#), [16](#), [17](#), [39](#), [40](#)
- [44] A.M. Schmalzer, R.B. Bird, and A.J. Giacomin. Normal stress differences in large-amplitude oscillatory shear flow for dilute rigid dumbbell suspensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 222:56 – 71, 2015. [15](#), [16](#), [17](#)
- [45] Alexei Lozinski, Robert G. Owens, and Timothy N. Phillips. The langevin and fokker–planck equations in polymer rheology. In R. Glowinski and J. Xu, editors, *Numerical Methods for Non-Newtonian Fluids*, volume 16 of *Handbook of Numerical Analysis*, pages 211 – 303. Elsevier, 2011. [20](#)
- [46] J. D. Anderson. *Computational fluid dynamics: The basics with applications*. McGraw-Hill, 1995. [23](#), [26](#), [27](#)
- [47] R. S. Jeyaseelan and A. J. Giacomin. Network theory for polymer solutions in large amplitude oscillatory shear. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 148(1-3):24 – 32, 2008. [40](#)
- [48] F. J. Stadler, A. Leygue, H. Burhin, and C. Bailly. The potential of large amplitude oscillatory shear to gain an insight into the long-chain branching structure of polymers. In: *The 235th ACS national meeting, polymer preprints ACS, New Orleans, LA, USA,*, 49:121–122, 2008. [40](#)
- [49] R. H. Ewoldt, A. E. Hosoi, and G. H. McKinley. New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear. *Journal of Rheology*, 52(6):1427 – 1458, 2008. [40](#)
- [50] P. Ptaszek, M. Kabziński, A. Ptaszek, K. Kaczmarczyk, J. Kruk, and A. Bieńczyk. The analysis of the influence of xanthan gum and apple pectins on egg white protein foams using the large amplitude oscillatory shear method. *Food Hydrocolloids*, 54:293 – 301, 2016. [50](#)